

УДК 547.518 : 547.31

## НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА

*Багрий Е. И., Сагинаев А. Т.*

Систематизированы и обобщены литературные данные по методам получения и физическим и химическим свойствам производных адамантана, содержащих двойные  $C=C$ -связи. Рассмотрены дегидроадамантаны, непредельные соединения адамантана с экзоциклической и удаленной от ядра кратной связью, а также их функциональные производные. Значительное внимание уделено реакционной способности непредельных производных адамантана.

Библиография 165 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1538
II. Дегидроадамантаны	1538
III. Производные адамантана, содержащие экзоциклическую кратную $C=C$ -связь	1546
IV. Производные адамантана с кратной $C=C$ -связью в боковой цепи	1550

## I. ВВЕДЕНИЕ

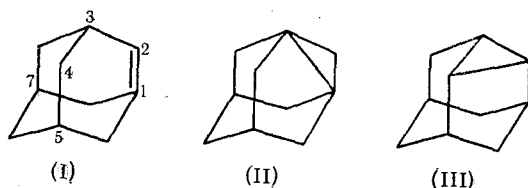
В последние годы активно развивается химия органических полиэдров и, прежде всего, химия адамантана<sup>1</sup>. Из-за необычных свойств соединения данного класса играют важную роль как в теоретической, так и в экспериментальной органической химии. Особое значение приобретает биологическая активность органических полиэдров. В настоящее время на их основе выпускаются ряд лекарственных препаратов (ремантадин, мидантан). Повышенная термическая стабильность производных адамантана, их высокая гидрофобность используются для создания технических продуктов (полимерных материалов, смазочных масел) с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В последние годы опубликован ряд обзоров [1—7] и монография [8] по химии адамантана и других полиэдров. В этих работах, однако в малой степени отражена химия непредельных производных адамантана. Вместе с тем, эти соединения представляют особый интерес, прежде всего, из-за своей высокой реакционной способности; они могут быть использованы как исходные вещества для синтеза различных функциональных производных адамантана, а также в качестве мономеров. Целью настоящего обзора является систематизация и обобщение имеющихся к настоящему времени данных о методах получения и химических свойствах производных адамантана, содержащих двойные  $C=C$ -связи. В обзор включены литературные данные по 1980 г. включительно и некоторые работы за 1981—82 гг.

## II. ДЕГИДРОАДАМАНТАНЫ

Возможны три изомера дегидроадамантана состава  $C_{10}H_{14}$ : 1,2-дегидроадамантан (I), 1,3-дегидроадамантан (II) и 2,4-дегидроадамантан (III):

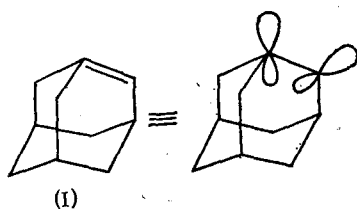
<sup>1</sup> В текущем году исполняется 50 лет со времени открытия адамантана; впервые он был обнаружен в нефти Годонинского месторождения Ланда и Махачеком (ЧССР).



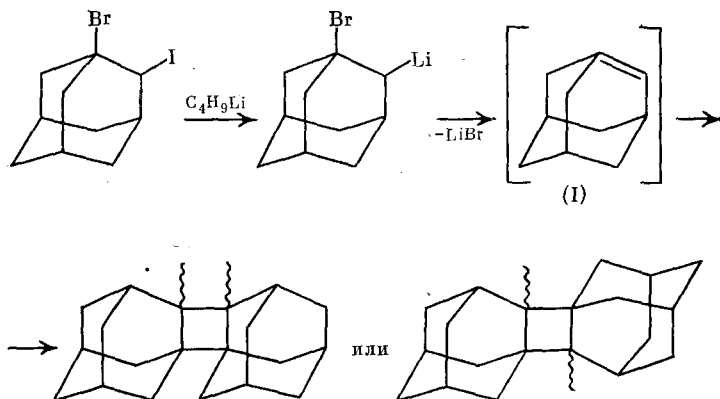
1,2-Дегидроадамантан относится к так называемым антибреттовским олефинам [9]. Изомеры (II) и (III) лишь условно могут быть отнесены к непредельным производным. Их рассмотрение здесь, однако, целесообразно в связи с тем, что по своим химическим свойствам (прежде всего, высокой реакционной способности) они весьма близки к производным адамантана, содержащим кратную связь.

1,3-Дегидроадамантан (II) представляет собой напряженную систему с двумя вывернутыми (*inverted*) атомами углерода. Молекула 2,4-дегидроадамантана является менее напряженной; по своим свойствам (III) близок к другим алициклическим углеводородам, содержащим трехчленный цикл.

Возможность существования 1,2-дегидроадамантана (трицикло — [3,3,1,<sup>1,3,7</sup>]децена-1, адамантена) является интересной проблемой в химии адамантана. Расчет показал, что адамантен является сильно напряженным олефином, так как для атомов С(1) и С(2) затруднено перекрывание свободных *p*-орбиталей, находящихся в различных плоскостях (требуется большая деформация жесткого скелета). В обычных условиях это соединение неустойчиво. Вместе с тем, имеется ряд косвенных доказательств существования 1,2-дегидроадамантана (I), образующегося в качестве интермедиата во многих реакциях, обычно используемых для получения напряженных олефинов



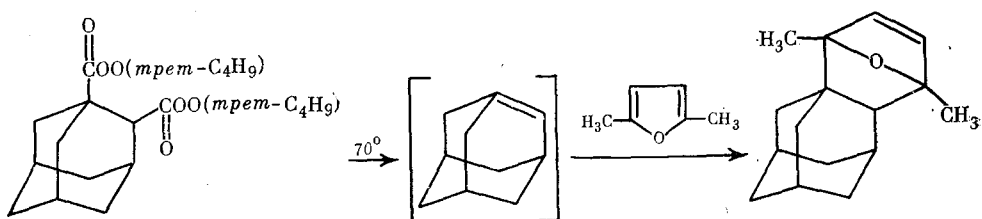
Так, при бисдегалогенировании 1-бром-2-иодадамантана с помощью *n*-бутил- или втор-бутиллития получен углеводород  $C_{20}H_{28}$  [10]:



Аналогичные димеры получены с выходом 98% при обработке 1,2-диiodадамантана *n*-бутиллитием в пентане при 0° [11]; при —80° в пентане в условиях большого избытка бутадиена кроме димера (85%) был выделен аддукт бутадиена и адамантена [12, 13]. Нагревание смеси 1,2-диiodадамантана и дифенилфосфорнокислого лития в ТГФ и последую-

шее окисление перекисью водорода приводит также к димеру адамантена [14].

В качестве интермедиата адамантен образуется также при разложении *бис-трет*-бутилового эфира 1,2-адамантандикарбоновой перкислоты в 2,5-диметилфуране [15]. При этом по реакции Дильса — Альдера получен аддукт адамантена и диметилфурана:



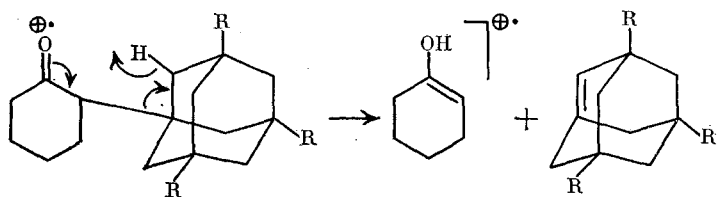
Дебромирование 1,2-дибромадамантана действием  $(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  в кипящем бензоле также приводит к образованию в качестве промежуточного продукта адамантена, который в отсутствие акцепторов димеризуется, а при проведении реакции в присутствии 2,5-диметилфурана дает соответствующий аддукт Дильса — Альдера [16].

Образование адамантена удалось подтвердить спектральными методами. По данным ИК- и ЭПР-спектров в продуктах взаимодействия 1,2-дибром- или 1,2-диiodадамантана с парами Na или K, стабилизированных в аргоновой матрице при 10 К, основным является адамантен; в небольших количествах образуется также 1-адамантильный радикал [17]. После отогрева матрицы до  $\sim 20^\circ\text{C}$  в реакционной смеси методом хромато-масс-спектрометрии обнаружены [2+2]-димеры и небольшие количества 1,1'-биадамантила. Судя по данным ИК-спектров,  $\text{C}=\text{C}$ -связь в адамантене по характеру ближе к ненатянутой  $\text{C}=\text{C}$ -связи, чем к бирадикалу. Однако, эта двойная связь имеет частично радикальный характер, что видно из образования димера, к которому не способны обычные олефины [17].

Попытка получить адамантен реакцией фотоэлиминирования из 1-адамантилацетона не привела к успеху [18]. Вместе с тем наблюдалось образование адамантена по реакции фотоэлиминирования из адамантиловых эфиров (1- и 2-адамантилфенилацетатов) в метаноле; в обоих случаях последующее ионное присоединение остатка молекулы растворителя к адамантену приводит к одному и тому же продукту — 1-метоксиадамантану [19].

Образование иона адамантена ( $m/e$  134) из 2-адамантилтрифторацетата доказано кинетическим методом ионизации полем [20].

При ионизации 2-(1-адамантил)-циклогексанона под электронным ударом в высоком вакууме ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) возникает катион-радикал 1-оксициклогексенилий и нейтральный (I) [21]:



$\text{R} = \text{H}; \text{D}$

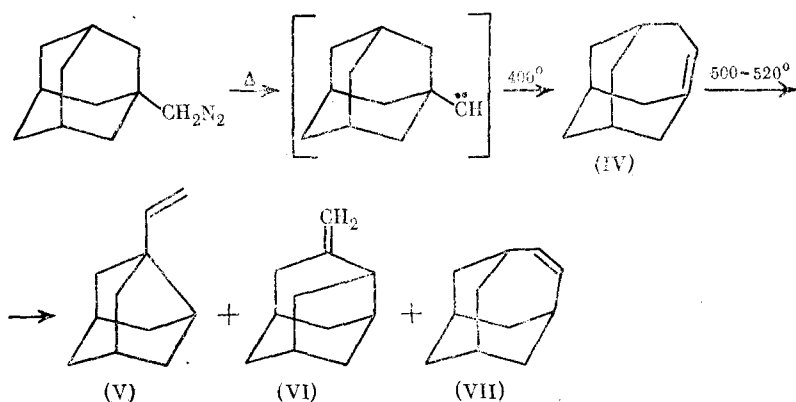
Ближайший циклический гомолог адамантена — 3-гомоадамантен (IV); его энергия напряжения значительно ниже вследствие большего размера цикла, содержащего кратную  $\text{C}=\text{C}$ -связь (табл. 1) [22]. Теоретически существование 3-гомоадамантена было предсказано в работах [23—25]. В чистом виде (IV) получен (сконденсирован в  $\text{NaCl}$ -пластине при  $-196^\circ$ ) пиролизом в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.,  $375^\circ$ ) 1-адамантилдиазометана. При нагревании (IV) до комнатной температуры, по дан-

Устойчивость некоторых олефинов с C=C-связью у основания мостика [22]

Олефины	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$E^\circ$ , ккал/моль	$\Delta E^\circ$ , ккал/моль
Бицикло[2,2,2]-октен-1	+42,72	50,6	40,4
Адамантен	+32,26	43,0	39,5
Гомоадамантен-3	+48,92	35,3	20,2
Бицикло[3,3,2]-децен-1	+6,18	25,2	4,7
Бицикло[4,4,1]-ундецен-1	-8,95	15,7	-1,5

Примечание.  $\Delta H^\circ$  — теплота образования;  $E^\circ$  — энергия напряжения;  $\Delta E^\circ$  — разница в энергии напряжения алкена и соответствующего алкана.

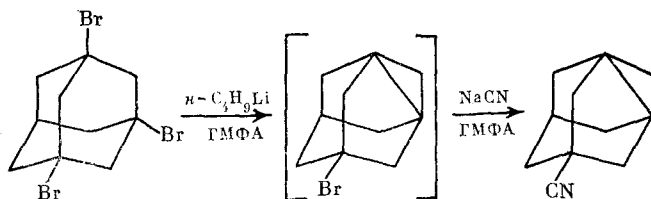
ным ИК-спектра, образуется димер 3-гомоадамантена [26], описанный также в работах [27, 28]. Пиролиз (IV) при 500—520° приводит к 3-винилнорадамантану (V), 4-метиленпротоадамантану (VI) и 4-гомоадамантену (VII) [27]:



1,3- и 2,4-Дегидроадамантаны, представляющие собой уже вполне устойчивые соединения, получают с использованием реакций, обычно применяемых для синтеза циклопропановых углеводородов (1,3-элиминирование, внедрение карбена и др.).

1,3-Дегидроадамантан (II) впервые был синтезирован действием сплава Na—K на 1,3-дибромадамантан в кипящем гептане; его структура была подтверждена химическими превращениями, связанными с раскрытием трехчленного цикла [29]. Аналогично из 1,3-дибромадамантана в эфире, содержащем следы *трет*-бутилового спирта и (или) гексаметилфосфорамид (ГМФА) была получена смесь (9:1) 1,3-дегидроадамантана и адамантана с выходом 77% [30]. В тех же условиях 1,3-дибром-5,7-диметиладамантан с выходом 78% образует смесь (1:1) 1,3-дегидро-5,7-диметиладамантана и 1,3-диметиладамантана [30].

При использовании Li реакция циклизации 1,3-дибромадамантана протекает в ТГФ при комнатной температуре. В этом случае требуется, однако, присутствие катализатора — алкиларилхлорсилана; выход (II) составляет 80% [31]. Обработка 1,3,5-трибромадамантана *n*-бутиллитием при -35° в эфире, содержащем ГМФА (25:1), приводит к 1,3-дегидро-5-бромадамантану, который при добавлении NaCN превращается в стабильный 1,3-дегидро-5-цианадамантан [32]:



Образование (II) наблюдается также при полярографическом восстановлении 1,3-дибромадамантана [33].

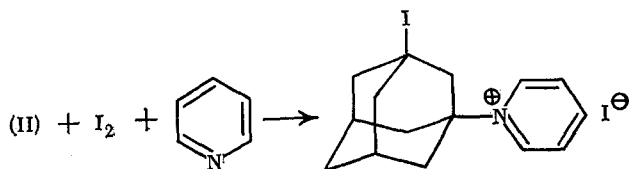
Подобно другим алициклическим углеводородам, содержащим напряженный трехчленный цикл, 1,3-дегидроадамантан и его производные обладают высокой реакционной способностью. Связь С(1)—С(3) в (II) значительно ослаблена; ее длина 1,64 Å (длина других С—С-связей в адамантане — 1,53 Å) [5, стр. 37]. Вследствие этого реакции 1,3-дегидроадамантана протекают селективно, с раскрытием трехчленного цикла и образованием 1-моно- или 1,3-дизамещенных производных адамантана; иногда происходит также фрагментация адамантанового цикла.

Окисление (II) воздухом при 20° в гептане приводит к перекиси, которая разлагается со взрывом при 160° [29]. На воздухе в растворе пентана при комнатной температуре (II) превращается в смесь сополимеров с кислородом, главным из которых является взрывоопасный полипероксиадамантан  $(\text{OC}_{10}\text{H}_{14}\text{O})_n$  [29, 30].

При нагревании (130—160°) в запаянной ампуле (II) превращается в белый полимер — 1,3-полиадамантан состава  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14})_n$ , не растворимый в органических растворителях и устойчивый в атмосфере азота при 400°. Аналогичный полидиметиладамантан образуется из 1,3-дегидро-5,7-диметиладамантана при 90—145°. В отсутствие кислорода (II) термически устойчив, полупериод превращения при 195° в растворе *n*-октана составляет около 4 ч [29, 30].

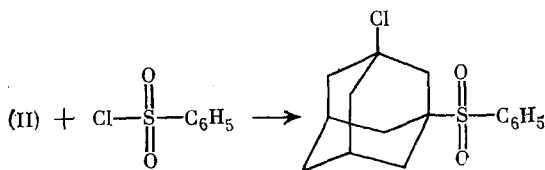
Каталитическое гидрирование (II) приводит к адамантану с выходом 82%, при взаимодействии (II) с бромом или иодом образуются соответственно 1,3-дибром- или 1,3-диiodадамантан [29].

При обработке (II) иодом в присутствии пиридина получается иодид N-(3-иодадамантил-1)пиридиния [34]:

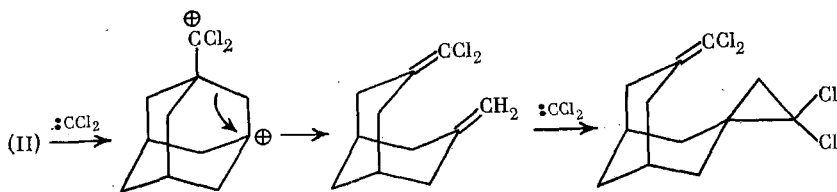


Эта реакция является одним из первых примеров сопряженного межмолекулярного галогенаминирования.

1,3-Дегидроадамантан присоединяет галогенангидрид бензолсульфокислоты даже в отсутствие катализатора [35]:



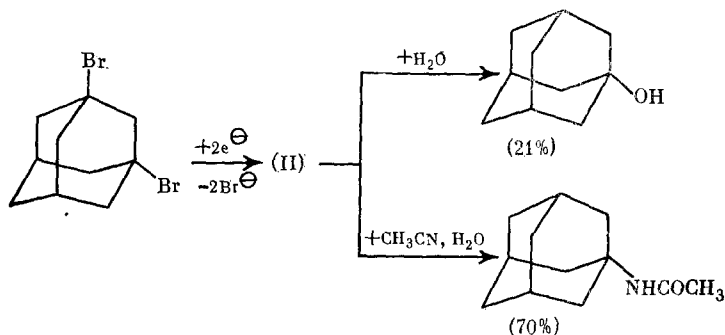
В условиях каталитического генерирования дихлоркарбена 1,3-дегидроадамантан присоединяет два эквивалента карбена с образованием 7-дихлорметиленбицикло[3,3,1]нонан-3-спиро-1-(2',2'-дихлор)-циклопропана [36]:



Исследована реакция (II) с арилиодозокарбоксилатами общей формулы  $\text{ArI}(\text{OCOR})_2$ , где  $\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}$  [37]. Основными продуктами реак-

ции, протекающей в инертных растворителях при комнатной температуре, являются иодбензол и 1,3-диацилоксипроизводные адамантана.

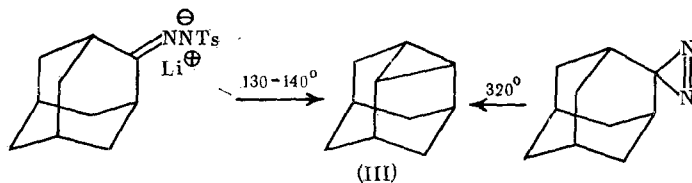
1,3-Дегидроадамантан, образующийся при электровосстановлении 1,3-дибромадамантана в ацетонитриле на ртутном электроде, реагирует с ацетонитрилом и содержащейся в нем водой, давая адамантанол-1 и 1-ацетаминиадамантан [38]:



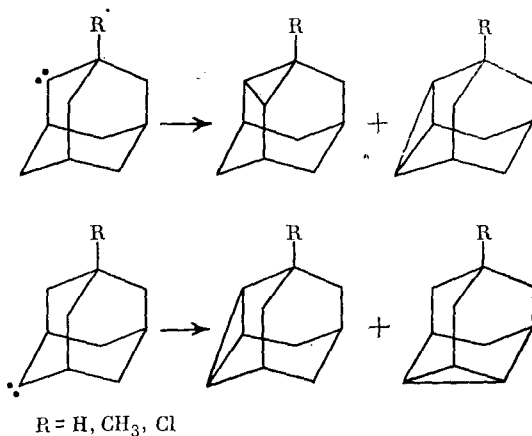
Присоединение уксусной кислоты к (II) приводит к 1-адамантилацетату [39].

При взаимодействии (II) с малеиновым ангидридом, акрилонитрилом, диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты образуются олигомерные продукты [40]. Реакцию проводят при комнатной температуре и в отсутствие инициаторов полимеризации; гомополимеризация каждого из этих мономеров протекает в более жестких условиях.

2,4-Дегидроадамантан (III) — (тетрацикло [4,3,1,0<sup>2,4</sup>,0<sup>3,8</sup>]декан) — весьма устойчивое соединение (т. пл. 202,5–203,5°). В чистом виде (III) был получен пиролизом сухой литиевой соли *n*-тозилгидразона адамантанона-2 при 130–140° (выход 65%) [41] и адамантан-2-спиро-3'-диазирина при 320° (выход 96%) [42]:

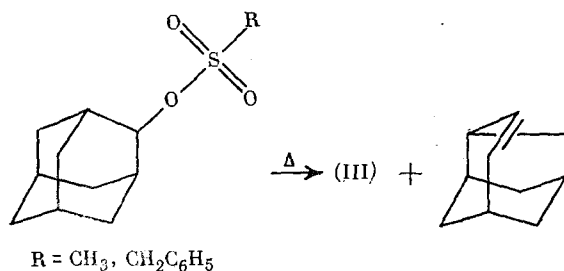


Гидролизом соответствующих щелочных солей тозилгидразонов недавно были получены производные 2,4-дегидроадамантана, содержащие узловые заместители<sup>2</sup>. При этом было установлено, что распределение продуктов реакции внутримолекулярного C—H-внедрения промежуточно образующихся карбенов зависит от заместителя и его положения относительно карбенового центра:

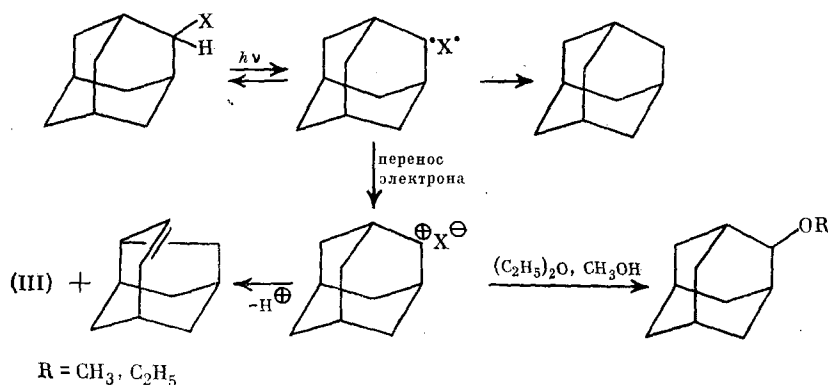


<sup>2</sup> Hirsť-Starčević S., Majerski Z. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 2520.

Пиролиз 2-адамантилсульфоната при 520° приводит к (III) и протоадамантену (выходы 57% и 38% соответственно) [43]:



УФ-облучение растворов 2-иод- и 2-бромадамантана приводит к смеси адамантана, (III), протоадамантена и соответственно (в зависимости от используемого растворителя) 2-этокси- или 2-метоксиадамантана [44]. Последние соединения получают в результате нуклеофильной атаки молекул растворителя на промежуточный 2-адамантильный катион; депротонирование катиона приводит к смеси (III) и протоадамантена:



Структура 2,4-дегидроадамантана представляет уникальную возможность синтеза на его основе труднодоступных 2-моно- и 2,4-дизамещенных производных адамантана путем размыкания трехчленного цикла

ТАБЛИЦА 2

2-Замещенные адамантаны, образующиеся при взаимодействии 2,4-дегидроадамантана с электрофильными реагентами [45]

Реагенты, Р	Заместитель, X	Выход, %
HI	I	24
$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{OCOCH}_3$	94
$\text{CH}_3\text{OH}, \text{BF}_3$	$\text{OCH}_3$	80
$\text{C}_6\text{H}_6, \text{AlCl}_3, \text{BF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	70
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, \text{AlCl}_3, \text{BF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3, \text{AlCl}_3, \text{BF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	86

электрофильными реагентами (табл. 2, 3) [45, 46]. С такими реагентами (Р) реакции (III) протекают по следующей общей схеме:

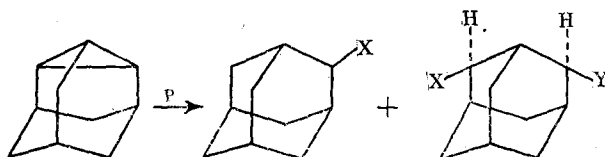


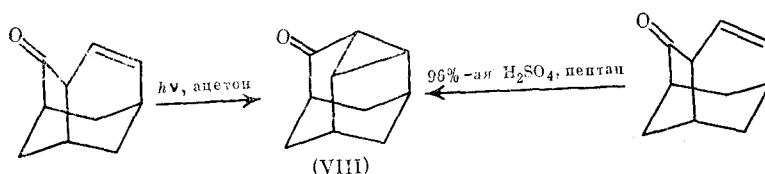
ТАБЛИЦА 3

2,4-Дизамещенные адамантаны, образующиеся при взаимодействии 2,4-дегидроадамантана с электрофильными реагентами [45]

Реагенты, Р	Заместители		Выход, %
	X	Y	
$\text{Cl}_2, \text{CCl}_4$	Cl	Cl	77
$\text{Br}_2, \text{CCl}_4$	Br	Br	86
$\text{I}_2, \text{CCl}_4$	I	I	100
$\text{Cl}_2, \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$	Cl	$\text{HNCOCCH}_3$	76
$\text{Br}_2, \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}, \text{AgClO}_4$	Br	$\text{HNCOCCH}_3$	78
$\text{I}_2, \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}, \text{AgClO}_4$	I	$\text{HNCOCCH}_3$	81
$\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$	Cl	OH	71
N-бромсукцинимид, $\text{H}_2\text{O}$	Br	OH	83
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{AgNO}_3$	OH	OH	50
$\text{CH}_3\text{OH}, \text{N-бромсукцинимид}$	Br	$\text{OCH}_3$	23
$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$	OH	$\text{HgOCOCCH}_3$	95
$\text{NOCl}, \text{CHCl}_3$	Cl	NOH	38

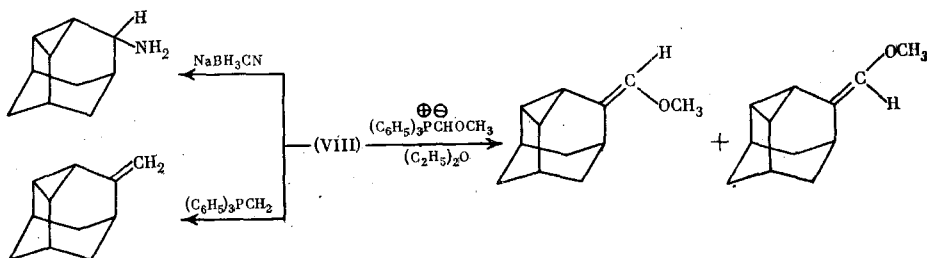
Олигомеризация (III) под влиянием  $\text{AlCl}_3$  приводит к димеру и тримеру; высшие олигомеры в продуктах реакции не обнаружены [47]. Предполагается, что олигомеризация протекает через 1-адамантильный катион по ионному цепному механизму.

Производное 2,4-дегидроадамантана (VIII) получено фотоизомеризацией [48, 49] или изомеризацией в присутствии кислотного катализатора [50] протоадамантенона-2:



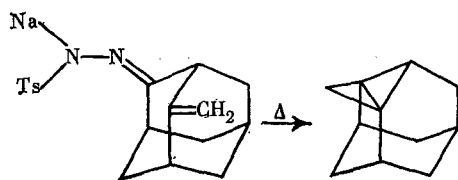
Исходя из норборнадиена, (VIII) был синтезирован в несколько стадий с суммарным выходом 2% [51]. Соединение (VIII) по реакции Вольфа — Кижнера легко превращается в (III) (выход 75%) [52].

Наличие активной карбонильной группы делает возможным получение на основе (VIII) других 2-замещенных-8,9-дегидроадамантанов [48]:

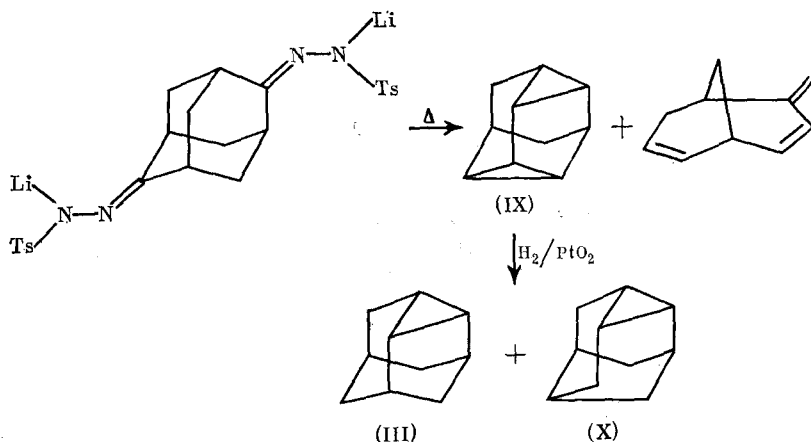


Ближайший циклический гомолог 2,4-дегидроадамантана — 2,4-метано-2,4-дегидроадамантан — (получен при пиролизе сухой натриевой соли тозилгидразона 4-метиленадамантанона-2 с выходом 70% [53]) относительно устойчив при комнатной температуре, быстро реагирует с кислородом, метанолом и бромом, образуя сложную смесь продуктов. Структура этого пропеллана доказана методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  [54].





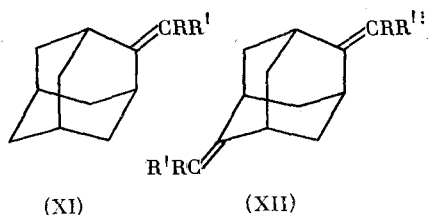
Большой интерес представляет 2,4,6,9-тетрагидроадамантан — (пентацикло[4,4,0,0<sup>2,10</sup>, 0<sup>3,5</sup>, 0<sup>4,8</sup>]декан) (IX) — устойчивое соединение с т. пл. 152—154°, выдерживающее нагревание при 250° в течение 10 мин без изменения структуры. Углеводород (IX) получен при термоллизе дилитиевой соли бис-тозилгидразона адамантандиона-2,6 [55, 56]:



В результате каталитического гидрирования (IX) над Pt-катализатором при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии ТГФ и АсОН происходит расщепление только одного циклопропанового кольца с образованием смеси двух  $C_{10}H_{14}$  углеводородов: 2,4-дегидроадамантана (III) и, главным образом, дегидропротоадамантана (тетрацикло[4,4,0,0<sup>2,10</sup>, 0<sup>4,8</sup>]декана) (X). Изомеризация (IX) под действием температуры и катализатора (80°,  $AgBF_4$ ) не происходит [56].

### III. ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА, СОДЕРЖАЩИЕ ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКУЮ КРАТНУЮ С=C-СВЯЗЬ

В силу особенностей строения адамантана экзоциклическая  $\pi$ -связь возможна только в мостиковом положении ядра:

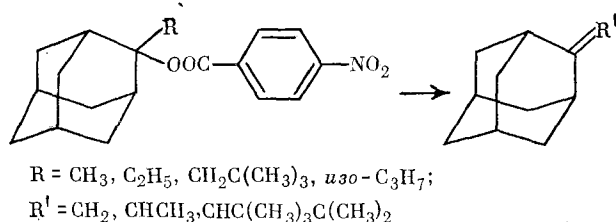


Соединения типа (XI), как правило, получают традиционным методом — дегидратацией соответствующих третичных спиртов — продуктов конденсации адамантанона и литийалкилов или реактивов Гриньяра. Таким путем получены, в частности, 2-метиленадамантан [57, 58], 2-этилиденадамантан [60, 61], 2-пропилиденадамантан [60], 2-изобутилиденадамантан [60] и 2-бутилиденадамантан [60, 62].

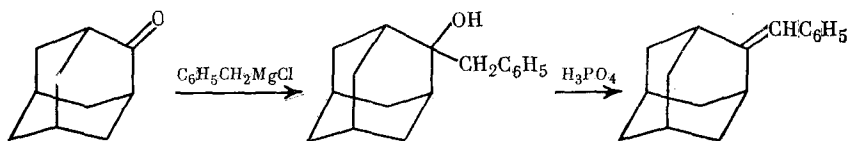
Некоторые производные неопределенных соединений типа (XI), такие как 2-окси-6-метилендамантан [65], 2-метил-6-этилиден- или 6-пропилиденадамантан [68], 2,6-диокса-8-метилен-, 2,6-диокса-8-метилен-, и 2,6-диокса-8-изопропилиденадамантан [69], также получают дегидрата-

цией соответствующих спиртов. В качестве дегидратирующего агента лучше использовать иод [63], так как кислотные катализаторы могут приводить к образованию побочных продуктов как это, в частности, наблюдается при нагревании 2-метиладамантанола-2 с фосфорной кислотой [58, 64]. При действии уксусного ангидрида на 2-метил- и 2-изопропиладамантанол-2 получают соответственно метиленадамантан и смесь изопропилиденадамантана с изопропениладамантаном [65]. При кипячении в ксилоле 2-изопропиладамантанола-2 и 2-изопентиладамантанола-2 в присутствии  $I_2$  получены соответственно изопропилиденадамантан и изопентилиденадамантан [63].

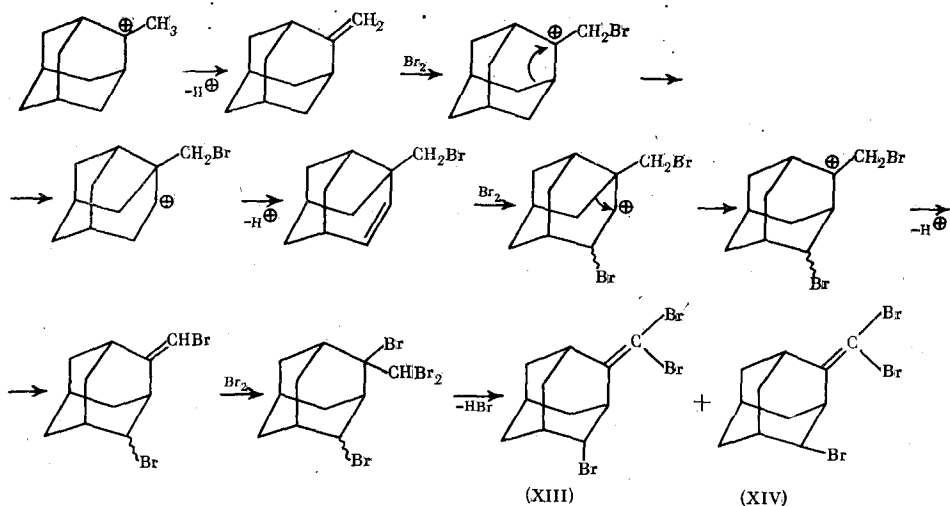
Другим путем получения этих олефинов является сольволиз 2-алкиладамантил-2-*n*-нитробензоатов [59]:



Имеются сведения о синтезе ди-*трет*-бутилметиленадамантана путем термоллиза соответствующего адамантан-2-спиро-триадиазолина [66]. Бензилиденадамантан получен с 90%-ным выходом дегидратацией 2-бензиладамантанола-2 в присутствии десятикратного избытка 85%-ной ортофосфорной кислоты при 120° [67]:

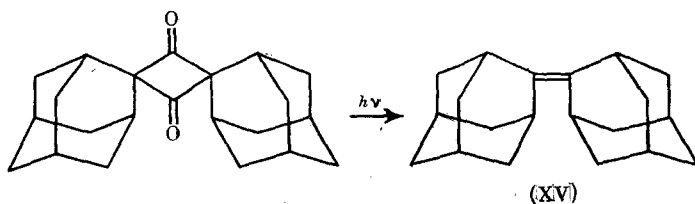


Бромпроизводные 2-метиленадамантана (XIII), (XIV) получены благодаря необычному протеканию реакции бромирования 2-метиладамантана [70]:

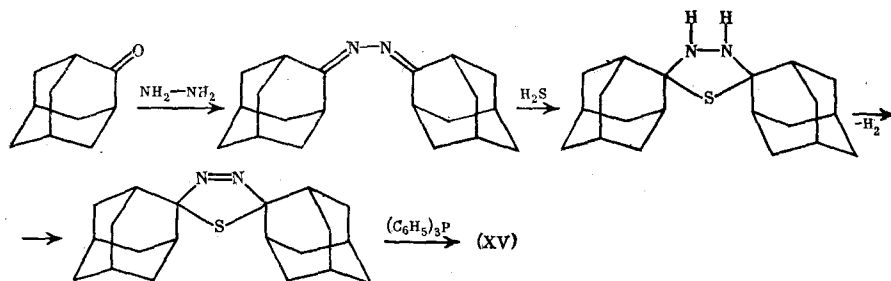


$\omega$ -Бромметиленадамантан синтезирован бромированием метиленадамантана *N*-бромсукцинимидом в присутствии  $Br_2O_2$  или по реакции Виттига из адамантанона-2 и  $(C_6H_5)_3P=CHBr$  [71].

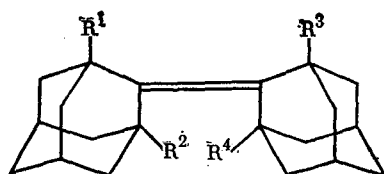
Существенный интерес представляет адамантилиденадамантан (XV); он образуется при фотохимическом декарбонилировании димера 2-адамантилкетена [72]



и при дебромировании *гем*-2-дибромадамантана с помощью цинк-медной пары [73]. Синтез (XV) проведен также по следующей схеме [74]:



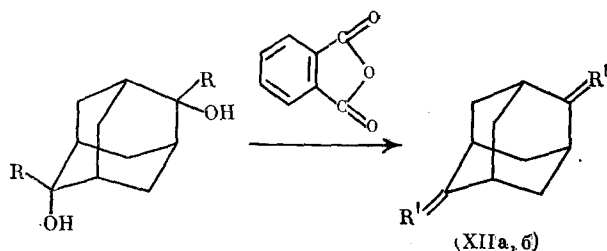
Синтезированы также многие метильные производные адамантилиденадамантана (XV а—д) [75, 76]:



(XV a—д)

- а)  $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$ ;
- б)  $R^1, R^4 = H, R^2, R^3 = CH_3$ ;
- в)  $R^1, R^3 = H, R^2, R^4 = CH_3$ ;
- г)  $R^1, R^2 = H, R^3, R^4 = CH_3$ ;
- д)  $R^1, R^2, R^3, R^4 = CH_3$

Бис-непредельные производные адамантана типа (XII) получены дегидратацией соответствующих диолов [77]:

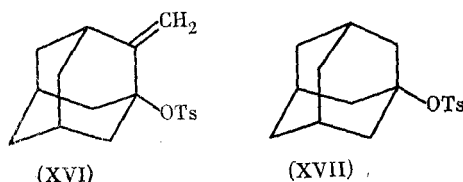


- а)  $R = CH_3, R^1 = CH_2$  (45%);
- б)  $R = C_2H_5, R^1 = C_2H_4$  (90%)

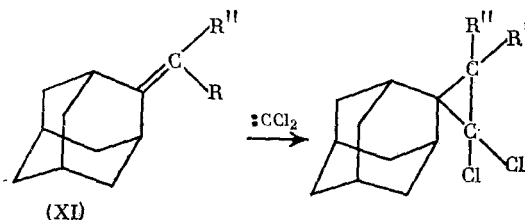
По химическим свойствам непредельные производные адамантана типа (XI) и (XII) близки к другим алициклическим углеводородам, содержащим изолированную экзоциклическую кратную  $C=C$ -связь. Каталитическое гидрирование углеводородов типа (XI) и (XII) приводит к 2-алкил- и 2,6-диалкиладамантанам [77]; метилен- и этилиденадамантаны при взаимодействии с иодистым метиленом в присутствии цинк-медной пары или с диазометаном в присутствии бромистой меди дают соответствующие производные циклопропана [78]: метиленадамантан

присоединяет дихлор- и дибромкарбены с образованием 2,2-дихлор- и 2,2-дибром-(2-адамантил)спиро-1'-циклопропанов [79].

Вместе с тем, наличие объемного адамантильного радикала создает серьезные стерические затруднения, понижающие реакционную способность C=C-связи, а жесткость структуры препятствует проявлению возможных эффектов сопряжения. Так, вследствие затруднения сопряжения между катионным центром и соседней двойной связью в тозилате 2-метиленадамантанола-1 скорость сольволиза тозилата (XVI) ниже скорости сольволиза незамещенного тозилата (XVII) в  $10^4$  раз, хотя можно было ожидать обратную зависимость [80].



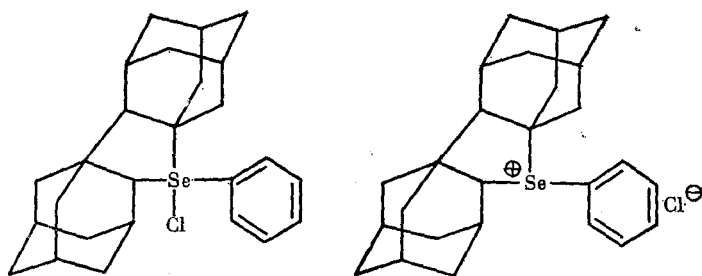
Активность кратных связей олефинов (XI) в реакции с дихлоркарбеном существенно зависит от величины и характера заместителя [81].



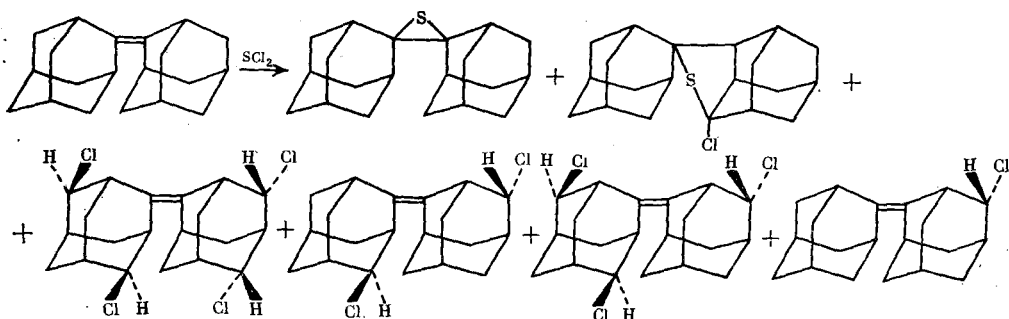
$R'=R''=H$ ;  $R'=CH_3$ ,  $R''=H$ ;  $R'=C_2H_5$ ,  $R''=H$ ;  $R'=(CH_3)_2CH$ ,  $R''=H$ ;  $R'=(CH_3)_2CHCH_2$ ,  $R''=H$ ;  $R'=C_6H_5$ ,  $R''=H$ ;  $R'=R''=CH_3$ ;  $R'=R''=C_6H_5$ . Радикалы  $R'$  и  $R''$  увеличивают (первичные алкильные группы) или уменьшают (изопропильная и фенильная группы) активность двойной связи в соответствии с проявляемыми ими индуктивными и стерическими эффектами. Углеводород (XI) ( $R'=R''=C_6H_5$ ) не вступает в реакцию с дихлоркарбеном.

Стерические эффекты особенно ярко проявляются в случае адамантилиденадамантана. При галогенировании (XV) были выделены его устойчивые комплексы с хлором и бромом [82, 83]. На основании исследований методом ЯМР  $^{13}C$  им была приписана структура двухэлектронных трехцентровых  $\pi$ -комплексов [84].

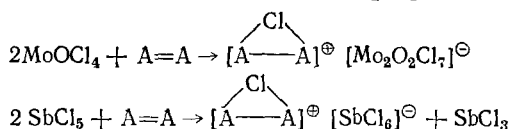
Уникальное поведение двойной связи соединения (XV) делает возможным получение термически стабильных комплексов [85]:



Взаимодействие  $SCl_2$  с высокотрудной двойной связью в (XV) протекает необычно и, в зависимости от условий реакции, приводит к образованию соединений, содержащих S-гетероциклы, а также хлорзамещенных адамантилиденадамантанов [86, 87]:



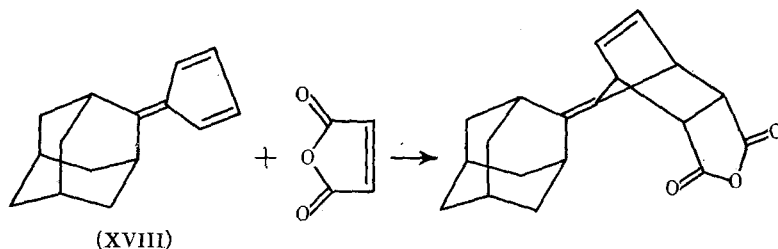
Реакция (XV) с  $\text{MoOCl}_4$  или  $\text{SbCl}_5$  в присутствии кислот Льюиса приводит соответственно к гептахлордиоксодимолбдату и гексахлорантимонату адамантилиденадамантанхлорония [88]:



$\text{A} = 2\text{-адамантилиден}$

Вследствие значительного экранирования кратной связи присоединение дихлоркарбена к (XV) происходит в 20 раз медленнее, чем к углеводороду (XI) ( $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$ ).

Интересными синтетическими возможностями обладает 2-циклопентаденилиденадамантан (XVIII), легко получаемый из адамантанона-2 и циклопентадиена [89]. Гидрирование его приводит к 2-циклопентенилу и 2-циклопентиладамантану [89, 90]. Углеводород (XVIII) активно вступает в реакции конденсации с диенофилами, например [91]:

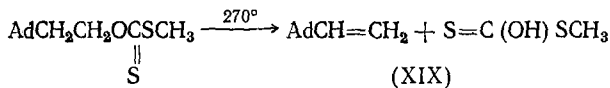


#### IV. ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА С КРАТНОЙ $\text{C}=\text{C}$ -СВЯЗЬЮ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Производные адамантана, относящиеся к этой группе, включают соединения, содержащие ненасыщенный заместитель как в узловом, так и в мостиковом положениях, а также соединения, имеющие два (одинаковых или разных) заместителя в положениях 1 и 3. Для их синтеза обычно с успехом используют традиционные методы, хотя известны и некоторые исключения. Так, несмотря на широкое варьирование условий реакции дегидратации 1-(1-оксиэтил)адамантана получить 1-виниладамантан (XIX) не удалось [92]. Неудачной оказалась также попытка синтеза (XIX) пиролизом четвертичного аммониевого основания — гидроокиси 2-(1-адамантил)этилтриметиламмония [93].

Впервые 1-виниладамантан был получен дегидрированием 1-этил-адамантана на катализаторе, содержащем алюминий и окислы хрома, молибдена, вольфрама [94]. Позднее появился патент [95], в котором описывалось несколько способов дегидратации 1-(1-оксиэтил)адамантана. С наибольшими выходами (85—95%) (XIX) получали пиролизом бората и ацетата исходного спирта. Выход (XIX) при дегидратации незамещенного спирта над окисью алюминия при 350—400° не превышал 30%.

Термическое расщепление 2-(1-адамантил)этил-S-метилксантогена-та приводит к (XIX) с выходом 77% [93]:<sup>3</sup>



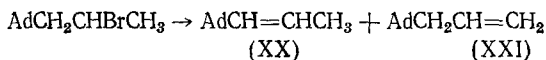
Дегидратацией бората 1-(2-оксиэтил)адамантана при 300° получен (XIX) с выходом 80% [96]. 1-Виниладамантан является продуктом дебромирования (Zn, ДМФА) 1,2-дибром(1-адамантил)этана [97, 98].

Взаимодействие адамантана с ацетиленом под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  также приводит к (XIX) (8%) [99]. Метод, очевидно, не будет иметь препаративного значения, но он интересен как первый пример образования 1-виниладамантана по радикальноцепному механизму.

Недавно предложен способ получения гомологов 1-виниладамантана взаимодействием 1-пропениладамантанов с этиленом в присутствии алюморениевого катализатора ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ —10÷20%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —80÷90%) при 20° и атмосферном давлении [100].

Пропениладамантаны образуются при взаимодействии адамантана и его гомологов с пропиленом над промышленными алюмоокисными и цеолитсодержащими катализаторами [101]. Если исходить из адамантанол-1, то в качестве катализатора может быть использована также трифторуксусная кислота [102, 103].

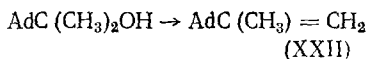
Независимо от способа получения 1-пропениладамантана (XX), одновременно с ним образуется его изомер — 1-аллиладамантан (XXI). При дегидрогалогенировании 1-(2-бромпропил)адамантана в реакционной смеси (XX) и (XXI) содержатся в количествах 80 и 7,4% соответственно [104]:



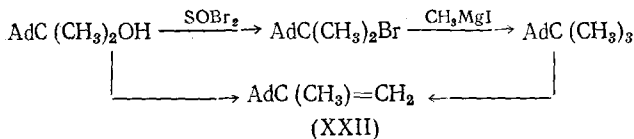
Продукты пиролиза ацетата 1-(1-адамантил)пропанола-2 содержат 70% (XX) и 30% (XXI) [105]. Вероятно, соединение (XX) термодинамически более устойчиво.

1-Аллиладамантан получен дебромированием 1,2-дибром-3-(1-адамантил)пропана цинком в кипящем этаноле с выходом 89% [104], а также реакцией 1-хлорадамантана с  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при участии кислот Льюиса ( $\text{TiCl}_4$ ) [106, 107].

1-Изопропениладамантан (XXII) синтезирован дегидратацией третичного спирта — 2-(1-адамантил)пропанола-2 с помощью уксусного ангидрида [108] или иода [109]:

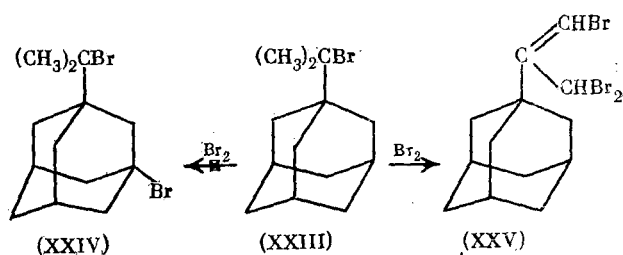


При попытке синтеза *трет*-бутиладамантана из 2-(1-адамантил) пропанола-2 в качестве основного продукта также получили (XXII) [110]:

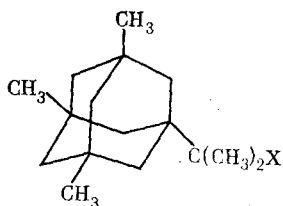


Непредельные производные рассматриваемого типа образуются также в реакциях галогенирования. Так, при бромировании 2-(1-адамантил)-2-бромпропана (XXIII) вместо ожидаемого бромпроизводного (XXIV) получается непредельное трибромпроизводное (XXV) [111]:

<sup>3</sup> Здесь и далее Ad=1-адамантил.



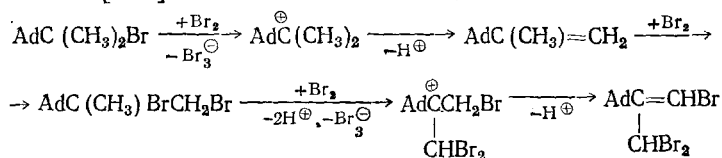
Аналогично, т. е. с образованием непредельных продуктов, идет бромирование соединений (XXVI) и (XXVII) [111].



а)  $\text{X} = \text{Br}$  (XXVI)

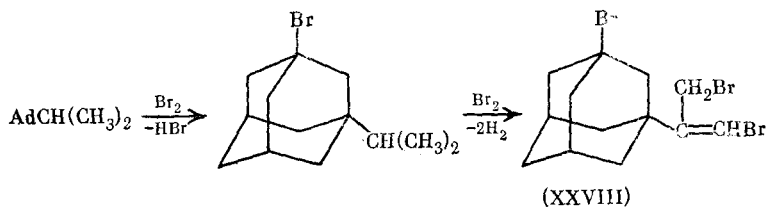
б)  $\text{X} = \text{H}$  (XXVII)

В соответствии с предполагаемым механизмом реакции,  $\text{C}=\text{C}$ -связь, как и в рассмотренном ранее случае бромирования 2-метиладамантана [70], возникает при депротонировании промежуточно образующихся карбокатионов [111]:

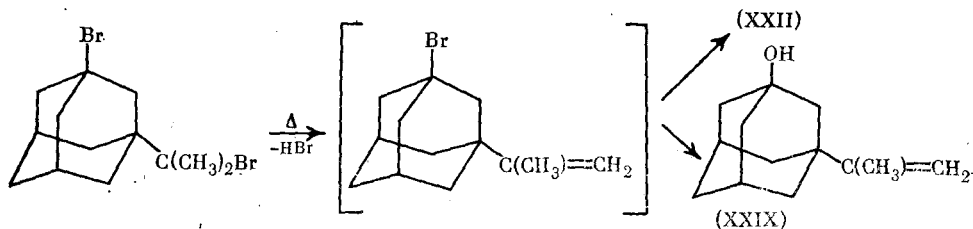


Аналогичный механизм, по всей вероятности, имеет место и при алкенировании адамантана пропиленом [101].

1-Изопропиладамантан обычно бромируется исключительно в ядро, образуя 1-бром-3-изопропиладамантан. Однако при увеличении времени реакции в принятых условиях ( $95-100^\circ$ ,  $\text{AdCH}(\text{CH}_3)_2$ :  $\text{Br}_2 = 1:22$ ), происходит дальнейшее бромирование с образованием (XXVIII) [112]:

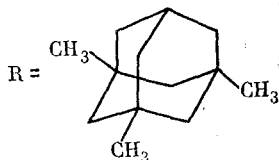
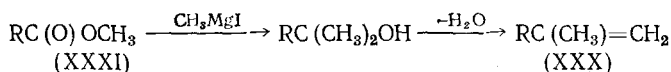


В результате термического дегидробромирования 2-бром-2-(3-бром-1-адамантил)пропана образуется монобромид, который превращается в олефин (XXII) и непредельный спирт (XXIX) [113, с. 75]:



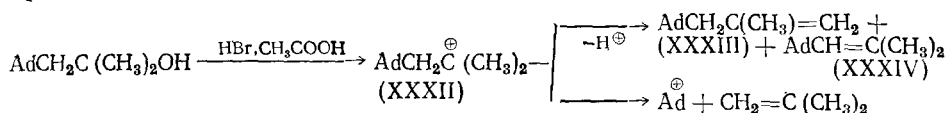
Представляющие большой практический интерес фторзамещенные алкениладамантаны получают по реакции дегидрофторирования. Так, дегидрофторирование 1-гексафторпропиладамантана в присутствии  $C_2H_5OH/NaOH$  приводит к 1-пентафторпропениладамантану с выходом 75% [114]. Спектральные данные показывают наличие двойной связи в винильном положении.

1-Изопропенил-3,5,7-триметиладамантан (XXX) синтезирован [113] дегидратацией соответствующего спирта, который был получен из метилового эфира 3,5,7-триметиладамантан-1-карбоновой кислоты (XXXI):



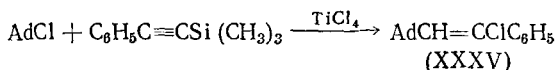
1-Изопропенил-2-метиладамантан является продуктом дегидратации 2-(2-метил-1-адамантил)пропанола-2, протекающей под действием уксусного ангидрида [115].

Для синтеза бутениладамантанов (XXXIII) и (XXXIV) был использован 1-(1-адамантил)-2-метилпропанол-2 [116]. Дегидратация протекает как при нагревании спирта с уксусным ангидридом [115] или с безводной щавелевой кислотой [105], так и в процессе обработки этого спирта бромистым водородом в ледяной уксусной кислоте [105, 116]. Очевидно, превращение спирта протекает двухстадийно — через промежуточное образование третичного карбониевого иона (XXXII), который стабилизируется за счет электронодонорного влияния адамантанового ядра:



Дальнейшие превращения иона (XXXII) происходят с образованием в качестве электрофильного фрагмента более устойчивого 1-адамантильного катиона, или с отщеплением протона и образованием непредельных соединений.

На основе 1-хлорадамантана был синтезирован 1-(1-адамантил)-2-хлор-2-фенилэтилен (XXXV) [106, 107]:

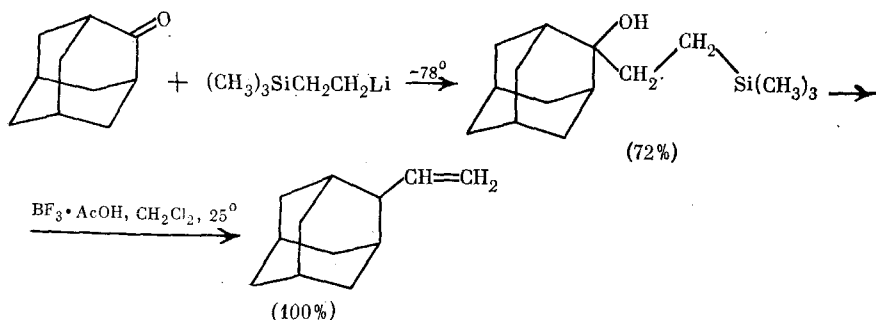


Для подтверждения структуры (XXXV) реакцией Виттига из 1-адамантанкарбоксиальдегида и  $C_6H_5CH=P(C_6H_5)_3$  получен  $C_6H_5CH=CHAd$  (XXXVI). Восстановление (XXXV) действием  $Zn$  в кипящем спирте приводит к *цис*-(XXXVI).

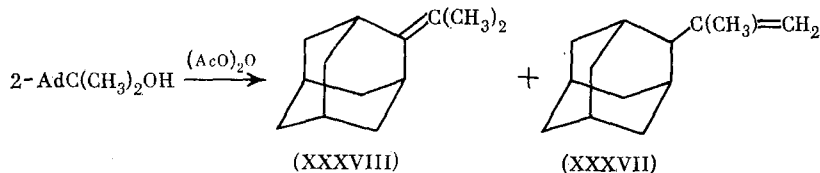
Адамантаны с ненасыщенной боковой цепью в положении 2 практически не изучены. 2-Виниладамантан может быть получен с высоким выходом путем прямого превращения адамантанона под воздействием  $\beta$ -[(триметилсилил)этил]лития<sup>4</sup>:

<sup>4</sup> Wilson S. R., Shedrinsky A. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 1983.

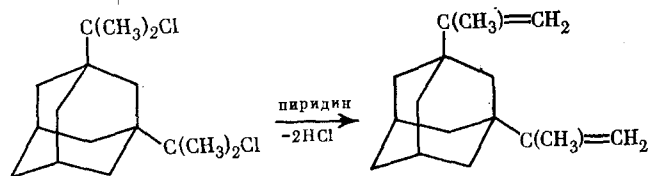




Отмечен факт образования 2-изопропениладамантана (XXXVII) в смеси (1:4) с 2-изопропилиденадамантаном (XXXVIII) при дегидратации 2-(2-адамантил)пропанола-2 [65]:



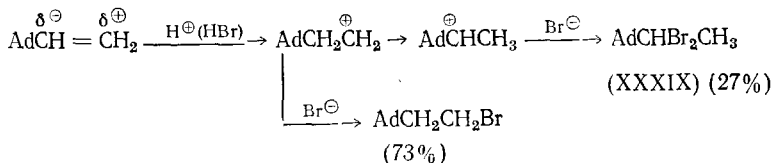
Адамантаны, содержащие два непредельных заместителя в молекуле, получены аналогичными методами. Так, 1,3-диизопропениладамантан был синтезирован дегидрохлорированием бис-хлорпроизводного углеводорода [117]:



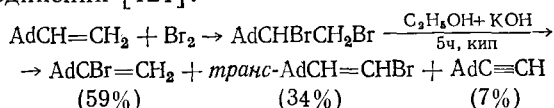
1-Аллил-3-виниладамантан и 1,3-диаллиладамантан получены дегидробромированием соответствующих бромпроизводных [104].

Непредельные углеводороды ряда адамантана, содержащие двойную связь в  $\alpha$ -положении боковой цепи, являются, как правило, жидкостями с температурами кипения выше  $200^\circ$ , достаточно устойчивыми при нагревании. Исследование масс-спектров этих соединений показало, что их молекулярные ионы ( $\text{M}^+$ ) значительно более устойчивы, чем  $\text{M}^+$  соответствующих алкиладамантанов (для 1-этил- и 1-виниладамантана интенсивность  $\text{M}^+$  составляет 4 и 92% соответственно) [118, 119], интенсивность ионов с  $m/e$  135 (или их гомологов), соответствующих элиминированию алкенильных групп, невелика. Эти данные свидетельствуют о большей, по сравнению с алкиладамантанами, прочности  $\text{C}_{\text{ад}}-\text{C}_{\text{алк}}$ -связи в алкениладамантанах. Возможно, это результат взаимодействия  $\text{C}=\text{C}$ -связи с избыточной электронной плотностью внутри ядра адамантана (1,3-сопряжение); последняя может образоваться за счет перекрывания внутри каркаса тыльных сторон орбиталей четырех узловых атомов углерода (предполагаемый эффект клетки см., например, [8, стр. 161]). Такое взаимодействие, однако, если оно и существует, энергетически незначительно, так как заметного его влияния на химические свойства соединений не наблюдалось. Так, 1-виниладамантан и 1-аллиладамантан проявляют одинаковую реакционную способность при взаимодействии с иодом [120]. Гидрированием этих олефинов с хорошими выходами (80–95%) получены соответствующие алкиладамантаны [93, 105, 116]. 1-Виниладамантан обычно присоединяет  $\text{HBr}$  по правилу Марковникова [93]. В определенных условиях, однако, основным продуктом присоединения  $\text{HBr}$  к 1-виниладамантану является

не 1-бром-1-(1-адамантил)этан (XXXIX), а 2-бром-1-(1-адамантил)этан [121]:

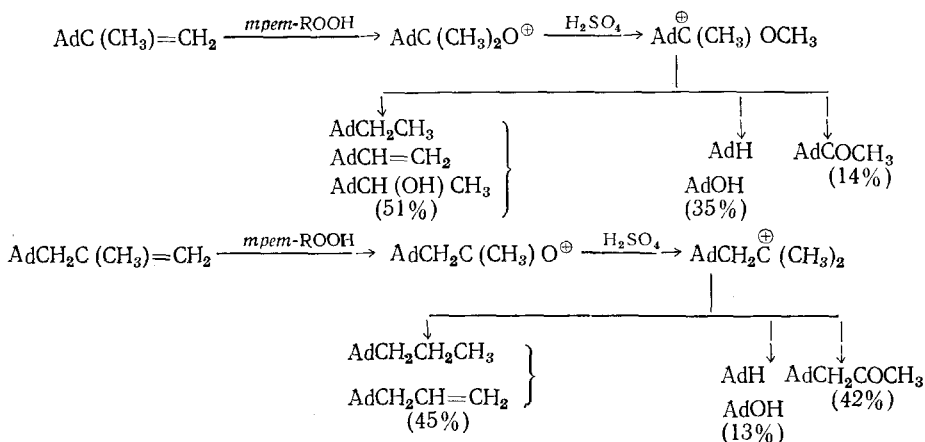


Присоединение брома к 1-виниладамантану дает 1-(1-адамантил)-1,2-дибромэтан, дегидробромирование которого приводит к смеси непредельных соединений [121]:



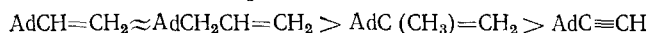
Осуществлено эпоксидирование 1-виниладамантана с помощью гидроперекиси *трет*-бутила в присутствии  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ; 1-эпоксиадамантан заполимеризован с раскрытием эпоксидного цикла [122].

Введение адамантанового ядра в третичные гидроперекиси должно существенно влиять на их перегруппировку в кислой среде, поскольку отличительной особенностью производных адамантана является большая склонность к образованию катиона. Так, гидроперекиси, полученные из 1-изопропенил- и 1-изобутиленладамантана в 70%-ной  $H_2SO_4$  в присутствии циклогексана образуют сложную смесь продуктов [123]:



При взаимодействии с иодистым метиленом 1-изопропенил- и 2-изопропениладамантаны [124] или 3-бром-1-изопропениладамантан [125] в присутствии цинк-медной пары или с диазометаном в присутствии бромистого меди образуют соответствующие производные циклопропана; гидрогенолиз последних приводит к алкиладамантанам.

Непредельные производные адамантана активны в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения N-окисей нитрилов [120]. Реакционная способность исследованных непредельных соединений изменяется в ряду:

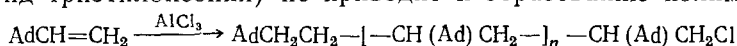


Такой порядок снижения реакционной способности можно объяснить частично влиянием стерических факторов.

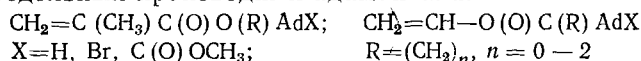
Ненасыщенные углеводороды ряда адамантана вступают в реакцию полимеризации. Так, на катализаторе Циглера — Натта получен полимер 1-аллиладамантана с выходом 12,5%. Сополимеризация 1-аллиладамантана с винилциклогексаном привела к сополимеру с выходом 10% [104]. Изучена кинетика сополимеризации 1-винил-3,5-диметиладамантана с винилацетатом [126].

В безводных растворителях под действием  $AlX_3$  ( $X=Cl, Br$ ) протекает катионная полимеризация 1-виниладамантана [127, 128]; темпера-

тура начала распада поли-(1-виниладамантана) 300° [96]. Применение других катализаторов типа кислот Льюиса (эфират трехфтористого бора, борфторид триэтилоксония) не приводит к образованию полимера.

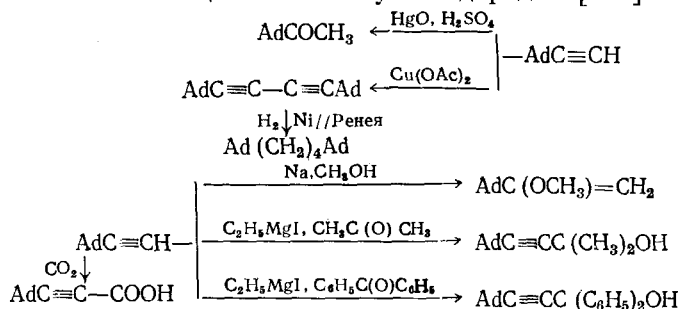


Для непредельных производных адамантана:

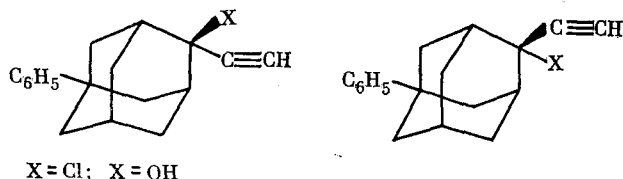


было установлено, что введение адамантильного радикала в состав мономеров не только не ингибирует их полимеризацию, но в некоторых случаях приводит к возрастанию полимеризационной способности. В ряду метакриловых производных адамантана и виниловых эфиров адамантанкарбоновых кислот характер изменения констант полимеризации указывает на то, что по мере удаления адамантильного ядра от двойной связи полимеризационная способность мономера снижается [129—131]. Отличительными свойствами полимеров, полученных на основе этих производных адамантана, является термическая стойкость, устойчивость к гидролизу и повышенная поверхностная твердость.

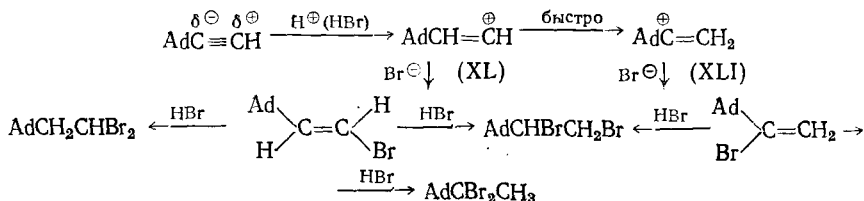
1-Этиниладамантан был синтезирован взаимодействием AdBr с винилбромидом в присутствии AlBr<sub>3</sub> и последующим дегидрогалогенированием образовавшегося 1,2-дибром-1-(1-адамантил)этана с помощью КОН в диэтиленгликоле [132]. 1-Этиниладамантан вступает во многие реакции, свойственные ацетиленовым углеводородам [132]:



Синтезированы также производные 2-этиниладамантана [133]:

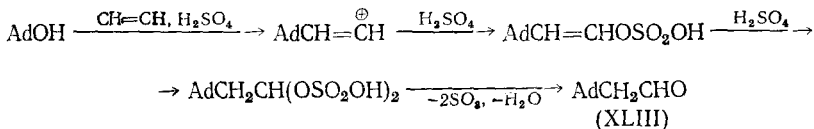


Предполагается, что реакции AdBr и AdOH с ацетиленом в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [135—138], 1-этиниладамантана с 90%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [139] и с HBr в ледяной уксусной кислоте [134] проходят через промежуточно образующиеся адамантилвинильные катионы (XL), легко изомеризующиеся в более стабильные катионы (XLI). Пути превращений (XL) и (XLI), зависящие от источника образования (XL) (AdX+HC≡CH или AdC≡CH), природы уходящей группы X (Br или OH) в AdX, степени замещения в адамантановом ядре, определяют состав продуктов реакции. Так, 1-этиниладамантан присоединяет HBr в лед. CH<sub>3</sub>COOH, образуя смесь всех возможных продуктов [134]:

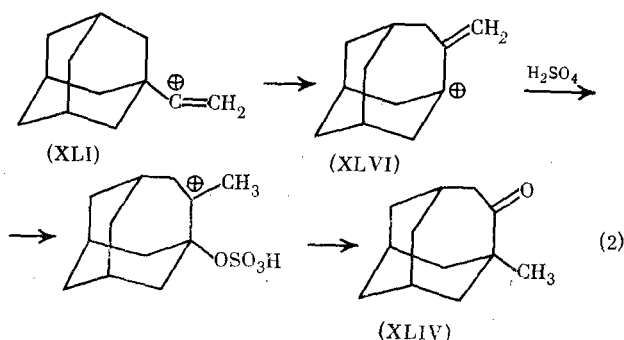
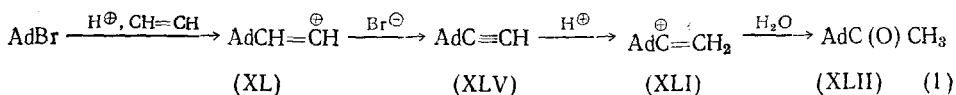


В конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаимодействие ацетилена с  $\text{AdBr}$  приводит к метил-1-адамантилкетону (XLII) (выход 75%) [135], а с  $\text{AdOH}$  — к смеси трех продуктов: 1-адамантилацетальдегида (XLIII) (выход 72%), (XLII) и 3-метилгомоадамантанона-4 (XLIV) [136, 137]. 1-Этиниладамантан в 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает смесь кетонов (XLII) и (XLIV) [139].

Изучение реакции  $\text{AdOH}$  с ацетиленом в серной и дейтеросерной кислоте показало, что (XLIII) образуется по следующей схеме [138]:



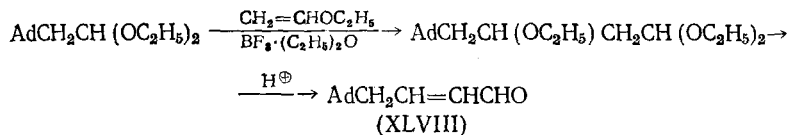
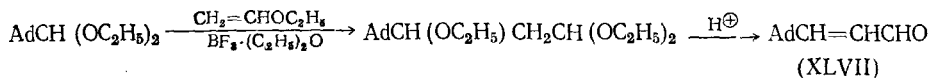
Механизм образования кетонов (XLII) и (XLIV) до настоящего времени строго не доказан. Метиладамантилкетон (XLII) образуется, вероятно, по реакции (1) [137], к 3-метилгомоадамантанону-4 (XLIV) приводит перегруппировка адамантилвинильного катиона (XLI) в более устойчивый катион (XLVI) (2) [136]:



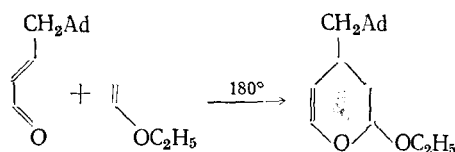
При взаимодействии 1-бромадамантана с ацетиленом в растворе хлористого метилена в присутствии  $\text{AlBr}_3$  был получен 1-(1-адамантил)-2-бром(хлор)этилен, что также связывается с промежуточным образованием (XLI). Возможно, здесь имеет место также радикальное взаимодействие. Адамантанол-1 в данную реакцию не вступает [140].

Наряду с непредельными производными адамантана, рассмотренными выше, к настоящему времени достаточно полно исследованы также адамантансодержащие ненасыщенные альдегиды, кетоны, кислоты и сложные эфиры [120].

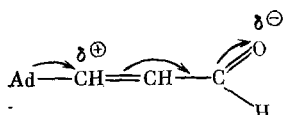
$\beta$ -(1-Адамантил)акролеин (XLVII) и  $\gamma$ -(1-адамантил)кетоновый альдегид (XLVIII) получены из соответствующих диэтилацеталей, с выходами 84 и 87% соответственно [141, 142]:



$\gamma$ -(1-Адамантил)кетоновый альдегид вступает в реакцию диенового синтеза с винилэтиловым эфиром, образуя замещенный 3,4-дигидро-1,2-пиран (XLIX) с выходом 75%. В то же время из (XLVII) соответствующий пиран получить не удалось [141, 143].

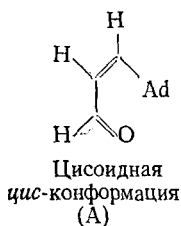


Различное поведение альдегидов (XLVII) и (XLVIII) в реакции с винилэтиловым эфиром является, вероятно, следствием различной степени влияния Ad- и AdCH<sub>2</sub>-остатков на разделение зарядов в реакционном центре молекулы альдегида [141]. В (XLVII) электронодонорный эффект адамантильного остатка уменьшает положительный заряд на α-углеродном атоме альдегида, вследствие чего молекула оказывается недостаточно поляризованной для взаимодействия с винилэтиловым эфиром:



В (XLVIII) метиленовая группа, стоящая между адамантильным радикалом и β-углеродным атомом, ослабляет действие адамантильного остатка, и молекула поляризуется в значительно большей степени.

Другим фактором, оказывающим существенное влияние на способность непредельного альдегида вступать в диеновый синтез с виниловыми эфирами, является конфигурация гетеродиена. В реакцию способны вступать гетеродиены, обладающие цисоидной *транс*-конформацией (В):



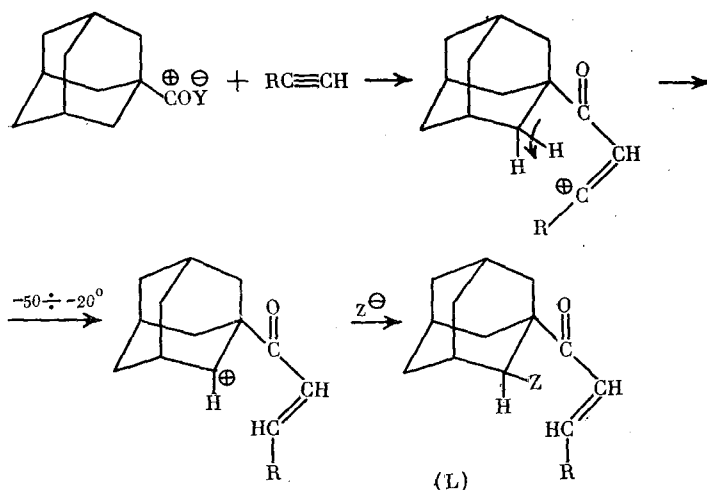
С помощью ИК-спектроскопии было установлено [141], что (XLVII) находится преимущественно в *цис*-конформации (А), а его гомолог (XLVIII) имеет, в основном, конформацию (Б). Переход (А)→(Б) для (XLVII), видимо, невозможен в силу пространственных затруднений, а переход (Б)→(В) для (XLVIII) вполне осуществим [120, 141].

В работах [141, 143] изучено также поведение в этой реакции 1-адамантилвинилкетона [144].

Под действием кислотных катализаторов (муравьиная кислота, *n*-толуолсульфокислота, соляная кислота и фосфорный ангидрид) 2-окси-2-этиниладамантан гладко превращается в адамантилиденуксусный альдегид [145]; последний легко вступает в различные характерные для альдегидов реакции (Кновенагеля, Виттига), образуя труднодоступные производные адамантана.

Ряд производных адамантана, содержащих в боковой цепи двойную связь и функциональную группу, получен из продукта взаимодействия метил-(1-адамантил)кетона с бромуксусным эфиром в ТГФ; их превращения изучены в работах [144, 146].

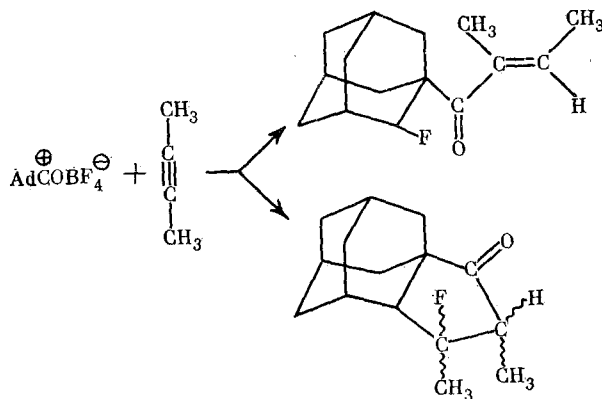
Ацилирование терминальных ацетиленов  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  1-адаматаноилтетрафторборатом или гексафторантимонатом приводит к α,β-ненасыщенным кетонам (L) [147]:



$Z = F, Cl; Y = BF_4, SbF_6;$

$R = CH_3, n-C_3H_7, CH_2C(CH_3)_3, трет-C_4H_9, C_6H_5$

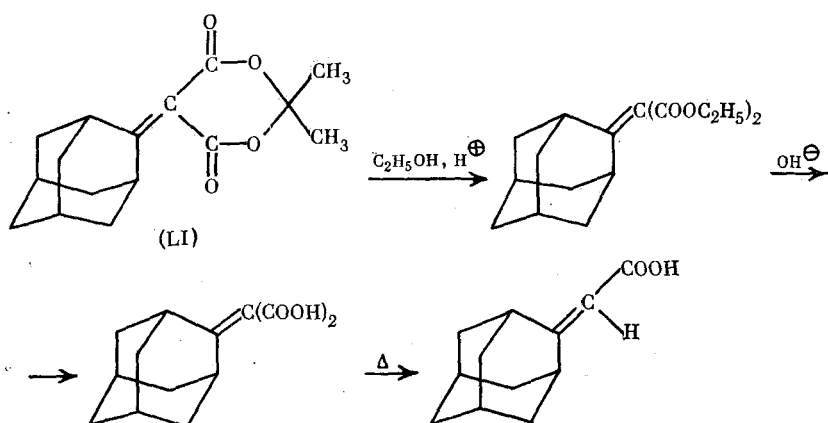
При реакции  $CH_3C\equiv CH$  и 1-адамнтаноилгексафторантимоната в  $CH_2Cl_2-C_2H_4Cl_2$  образуется главным образом 2-Cl-(*транс*- $CH_3CH=CHCO$ )Ad [147, 148]. В бензоле и толуоле при этом получают 1-(1-пропенил)-2-фенил- или 1-(1'-пропенил)-2-толиладамантилкетоны ((L),  $Z = C_6H_5, CH_3C_6H_4, R = CH_3$ ) и (2-фенил- или 2-толилпропенил)-1-адамантилкетоны. Взаимодействие 1-адамнтаноилтетрафторбората и  $CH_3C\equiv CCH_3$  приводит к смеси 2-F-1-(*цис*- $CH_3CH=CHCH_3CO$ )Ad и 5-F-5,6-диметилтетрацикло [6,3,1,1<sup>3,10</sup>, 0<sup>4,8</sup>] тридеканона-7:



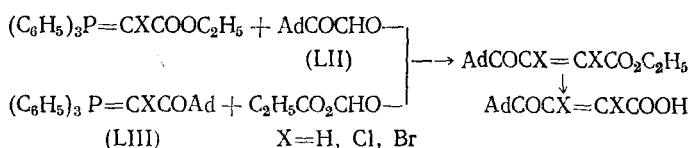
Из непредельных кислот ряда адамантана известны адамантилиденуксусная [149, 150], адамантилиденмалоновая [151—153], адамантилиденциануксусная [151],  $\beta$ -(1-адамантил)акриловая [154, 155] и  $\alpha$ -(2-адамантил)акриловая кислоты [155].

Конденсация адамантанона-2 с производными малоновой кислоты (циануксусная кислота и ее метиловый эфир) позволяет получать производные адамантилиденмалоновой кислоты [151].

Реакцией адамантанона-2 с кислотой Мельдрума в пиридине получают адамантилиденное производное кислоты Мельдрума (LI); его перэтерификацией в присутствии кислоты получен 2-адамантилиденмалоновый эфир [152]. Омыление эфира дает адамантилиденмалоновую кислоту, которая превращается при декарбоксилировании в адамантилиденуксусную кислоту:

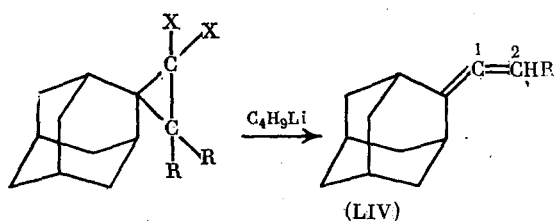


Изучены  $\beta$ -(1-адамантоил)акриловая кислота и ее галогенпроизводные; их эфиры синтезированы реакцией Виттига из 1-адамантилглиоксаля (LII) и трифенилкарбэтоксиметиленфосфорана или из этилового эфира глиоксальной кислоты и трифенил-(1-адамантоил)метиленфосфорана (LIII) [156—159]:



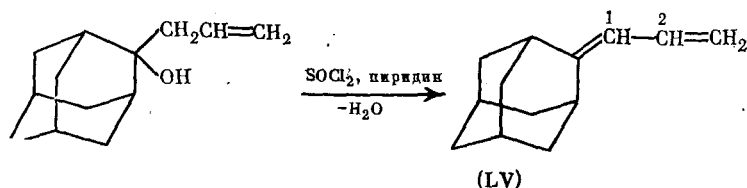
При бромировании жидким бромом  $\beta$ -(1-адамантил)- $\beta$ -оксимасляной кислоты и ряда ее производных образуется 1-бром-2-бромметил-2-(1-адамантил)пропиолактон [160].

Функциональные производные адамантана могут быть использованы для синтеза соединений, содержащих в боковой цепи несколько двойных связей. Действием бутиллития на 2,2-дибром- или 2,2-дихлор(2-адамантил)спиро-1-циклопропан получен винилиденадамантан (LIV, а) [79]:

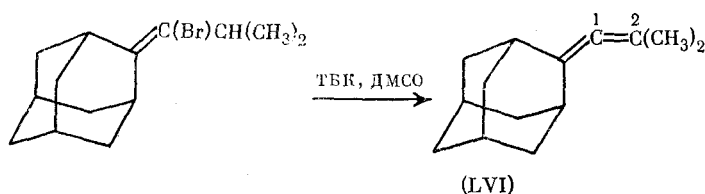


а)  $\text{R}=\text{H}$ , б)  $\text{R}=\text{CH}_3$ , в)  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{X}=\text{Cl, Br}$

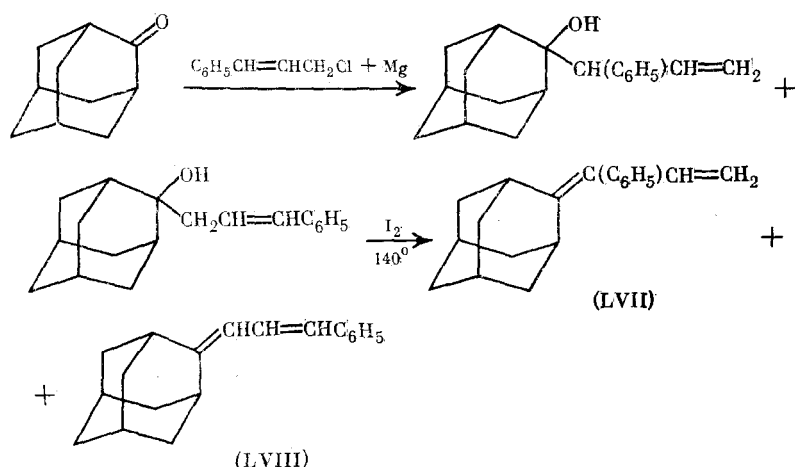
Аналогично синтезированы 1-пропенилиден-(LIV, б) и 2-фенилэтинилиденадамантан (LIV, в) [63]. Дегидратация 2-аллиладамантанола-2 приводит к аллилиденадамантану (LV) [161]:



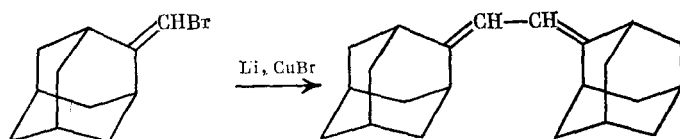
2-Метил-1-(2-адамантилиден)пропен-1 (LVI) получен с использованием в качестве дегидробромирующего агента *трет*-бутилата калия (ТБК) в диметилсульфоксиде [63]:



Продукты реакции адамантанона-2 с 1-фенил-3-хлорпропеном-1 и магнием после дегидратации дают смесь адамантилиденпропенов-2 (LVII) и (LVIII) [63]:



1,2-Диадамантилиденэтан получен действием лития на бромметиленадамантан в присутствии CuBr [63]:



В реакции дигалокарбенов с алленами ряда адамантана выявлены некоторые закономерности в изменении реакционной способности двойных связей в зависимости от величины заместителя, степени замещения и удаления двойных связей от ядра [63].

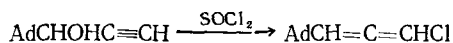
Реакционная способность ближайшей к ядру двойной C(1)=C(2)-связи винилиденадамантана (LIV, а)  $2\text{-Ad}=\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2$  в 12 раз ниже, чем в винилиденциклогексане, и в 1,8 раза ниже, чем в 1,1-диметиаллене. Причина этого заключается в пространственном экранировании ее адамантановым ядром. Активность ближайшей к ядру C(1)=C(2)-связи 1-пропенилиденадамантана (LIV, б) по сравнению с (LIV, а) меньше почти в 2 раза, а в метилпропенилиденадамантане (LVI) равна нулю. Очевидно такое снижение реакционной способности объясняется стерическим взаимодействием между карбеном и метильными группами при C(2)-атоме в переходном состоянии. В винилиденадамантане подход карбена к плоскости C(1)=C(2)-связи одинаково возможен с обеих сторон; в 1-пропенилиденадамантане один из путей подхода заслонен метильной группой, а в (LVI) метильные заместители с обеих сторон экранируют C(1)=C(2)-связь.

Реакционная способность концевой C(2)=C(3)-связи в аллилиденадамантане (LV) в 6 раз выше, чем в бутadiене-1,3, и в 20 раз выше реакционной способности двойной связи в метиленадамантане (XI)



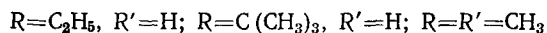
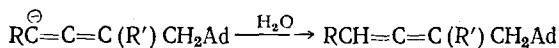
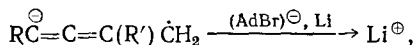
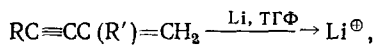
( $R=R'=H$ ). Активность 2-Ad=C(1)-связи диена (LV) в 36 раз ниже активности C(2)=C(3)-связи. По-видимому, основной причиной различной активности двойных связей в аллилиденадамантане, как и в случае винилиденадамантана, является пространственное влияние адамантанового ядра, экранирующего прилегающую к нему 2-Ad=C(1)-связь. С другой стороны, снижение реакционной способности 2-Ad=C(1)-связи в аллилиденадамантане по сравнению с метиленадамантаном в 1,8 раза, свидетельствует о том, что в случае диена (LV) действует не только стерический фактор. Благодаря поляризации молекулы донорный эффект адамантанового заместителя передается на концевую двойную связь и активирует ее, в то время как ближняя к циклу связь 2-Ad=C(1) относительно дезактивируется. Таким образом, адамантановое ядро оказывает сильное пространственное влияние на примыкающую к нему кратную C=C-связь, экранируя ее и затрудняя подход к ней карбена.

Описаны 1-адамантилзамещенные аллены — 1-(1-адамантил)-3-хлораллен [162] и 1,3-ди(1-адамантил)аллен [163]:

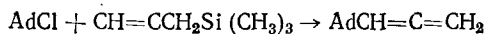


При нагревании аллены, как правило, полимеризуются; однако при определенных условиях из 1-(1-адамантил)-3-хлораллена можно выделить димерные продукты циклобутановой структуры [162]. Попытка получить димеры при нагревании 1,3-ди(1-адамантил)аллена оказалась неудачной; реакционная масса содержала только полимерные продукты [163].

Алленовые производные адамантана (LIX) получены при взаимодействии алкенинов с AdBr в присутствии металлического лития [164]:

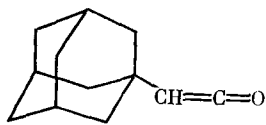


Действием пропаргилтриметилсилана на 1-хлорадамантан синтезирован 1-адамантилаллен [106, 107]:

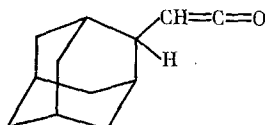


Обработкой чистого изомера 2,5-диокси-2-этиниладамантана тионилхлоридом получают хлораллен с сохранением конфигурации [133].

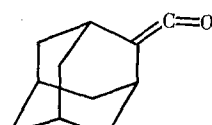
Исследованы также кетены ряда адамантана:



(LX)

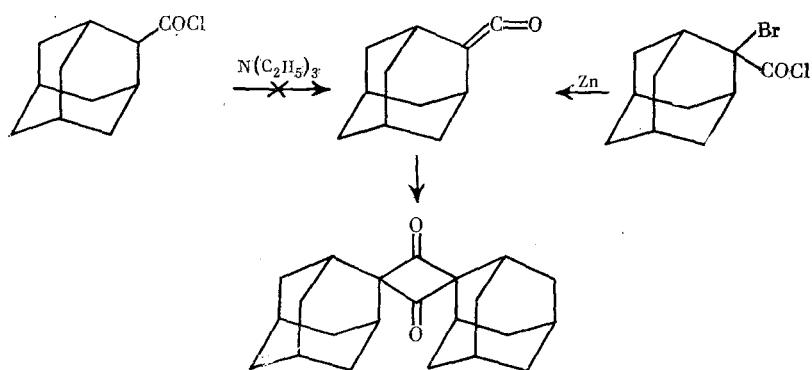


(LXI)

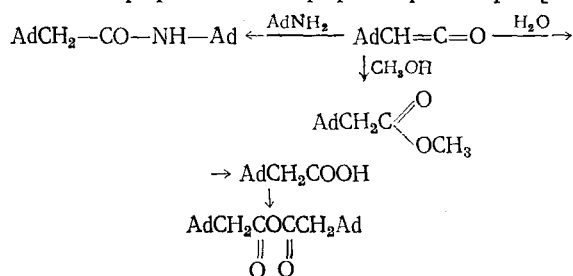


(LXII)

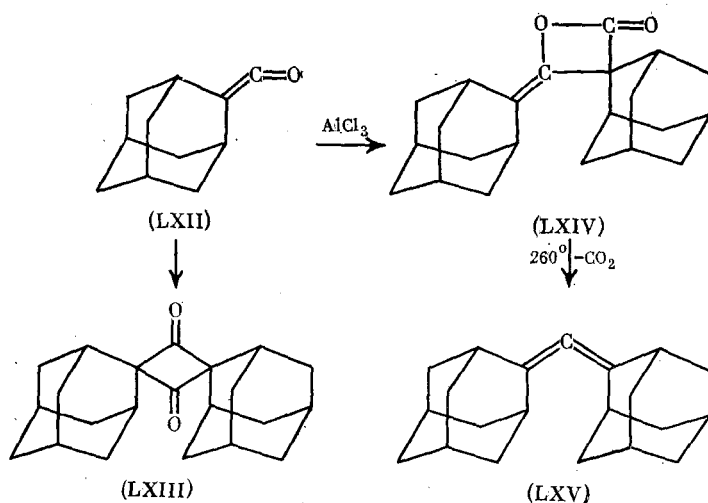
Хотя при обработке хлорангидридов соответствующих кислот триэтиламино выход  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$  составлял 90%, кетены (LX) и (LXI) в чистом виде получить не удалось; выделены лишь ди-, три- и тетрамерные продукты [72]. Кетен (LXII) образуется лишь при обработке хлорангидрида 2-бромадамантан-2-карбоновой кислоты цинком в кипящем эфире; при этом он сразу же превращается в димер [72]:



Химические свойства 1-(1-адамантил)кетена (LX) удалось изучить, используя низкоконцентрированные эфирные растворы [72]:



Было показано, что если в обычных условиях кетен (LXII) димеризуется в соответствующий циклобутан-1,3-дион (LXIII), то при добавлении  $\text{AlCl}_3$  к кипящему разбавленному эфирному раствору кетена происходит димеризация в лактон (LXIV); при пиролизе это соединение теряет  $\text{CO}_2$  и превращается в аллен (LXV) [165]:



\* \* \*

Таким образом, химия непредельных производных адамантана наряду с тем общим, что свойственно также химии непредельных соединений других алициклических углеводородов, характеризуется рядом особенностей, обусловленных, прежде всего, наличием объемного адамантанового ядра. Вследствие жесткости структуры адамантана, дегидроадамантаны представляют собой высоконапряженные реакционноспособные углеводороды, что позволяет получать на их основе в одну стадию самые различные моно- и дизамещенные производные адамантана.

Реакционная способность соединений, содержащих экзоциклическую кратную связь, заметно ниже в результате пространственного экранирования; вместе с тем эти соединения представляют интерес в связи с возможностью получения стабильных комплексных соединений. В производных с кратной связью в  $\alpha, \beta$ -положении боковой цепи,  $C \equiv C$ -связь испытывает заметное экранирующее и электродонорное влияние адамантильного радикала. Эти соединения также весьма реакционноспособны, вступают в реакции гомо- и, в особенности, сополимеризации; они могут быть использованы для получения полимерных материалов с ценными свойствами, а также различных функциональных производных адамантана, представляющих интерес с точки зрения их биологической активности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Б. М., Поваров Л. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1967, т. 27, с. 77.
2. Севостьянова В. В., Краюшкин М. М., Юрченко А. Г. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1721.
3. Bingham R. C., Schleyer P. v. R. Fortsch. Chem. Forschung Topics in Current Chemistry, 1971, v. 18, p. 1.
4. Hala S. Chemiske listy, 1977, v. 71, p. 18.
5. Majerski Z., Skare D., Janjatovic J. Kemija u industriji, 1978, v. 10, p. 489.
6. Миронов В. Ф., Гар Т. К., Федотов Н. С., Эверт Г. Э. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 485.
7. Радченко С. С., Хардин А. П. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 480.
8. Fort R. C. Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules, New York: Dekker, 1976.
9. Иллис Э. Л. Стереохимия соединений углерода. М.: Мир, 1965, с. 290.
10. Lenoir D. Tetrahedron Letters, 1972, p. 4049.
11. Grant D., McKervy M. A., Rooney Y. Y., Samman N. G., Step G. Chem. Commun., 1972, p. 1186.
12. Burns W., McKervy M. A. Ibid., 1974, p. 858.
13. Burns W., Grant D., McKervy M. A., Step G. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 234.
14. Gillespie D. G., Walker B. J. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1673.
15. Alberts A. H., Strating J., Wynberg H. Ibid., 1973, p. 3047.
16. Cadogan J. I. G., Leardini R. Chem. Commun., 1979, p. 783.
17. Conlin R. T., Miller R. D., Michl J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7637.
18. Gagosian R. B., Dalton J. C., Turro N. J. Ibid., 1970, v. 92, p. 4752.
19. Gano J. E., Eizenberg L. Ibid., 1973, v. 95, p. 972.
20. Wood G. W., Kiremire B., Gano J. E., Morron N., Falik A., Tecon P. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4990.
21. Schwarz H., Reetz M. T., Maier W. Angew. Chem., 1979, B. 91, S. 1019.
22. Maier W. F., Schleyer P. v. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1891.
23. Adams B. L., Kavacic P. Ibid., 1973, v. 95, p. 8206.
24. Adams B. L., Kavacic P. Ibid., 1974, v. 96, p. 7014.
25. Adams B. L., Kavacic P. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3090.
26. Martella D. J., Jones M., Schleyer P. v. R., Maier W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7634.
27. Klebach T. C., Jones M., Kavacic P. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 497.
28. Fărcasiu M., Fărcasiu D., Conlin R. T., Jones M., Schleyer P. v. R. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8207.
29. Pincock R. E., Torupka E. J. Ibid., 1969, v. 91, p. 4593.
30. Pincock R. E., Schmidt J., Scott W. B., Torupka E. J. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 3958.
31. Но Б. И., Сон В. В., Белякова Т. В., Куликова Н. И. Тезисы докл. Научн. конф. по химии органических полиэдров. Волгоград, 1981, с. 82.
32. Scott W. B., Pincock R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2040.
33. Лейбзон В. Н., Майрановский С. Г., Егорова Т. И. В сб.: Новости электрохимии органических соединений. VIII Всесоюз. совещание по электрохимии органических соединений. Рига: Зинатне, 1973, с. 11.
34. Соколенко В. А., Когай Б. Е. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1370.
35. Кишкань Л. Н., Маркова В. А., Когай Б. Е., Соколенко В. А. Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 51.
36. Соколенко В. А., Маркова В. А., Когай Б. Е. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1111.
37. Когай Б. Е., Карпицкая Л. Г., Меркушев Е. Б., Новосельцова Б. И., Райда В. С. Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 52.
38. Лейбзон В. Н., Мендкович А. С., Климова Т. А., Краюшкин М. М. Тезисы докл. Научн. конф. по химии органических полиэдров. Волгоград, 1981, с. 81.
39. Wiberg V., Connon H. A., Pratt W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6970.
40. Смирнов А. Г., Кочмарева Т. И., Когай Б. Е., Соколенко В. А., Кряжев Ю. Г. Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 53.
41. Udding A., Strating J., Wynberg H. Chem. Commun., 1966, p. 657.

42. Исаев С. Д., Юрченко А. Г., Степанов Ф. Н., Коляда Т. Г., Новиков С. С. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 430.
43. Boyd J., Overton K. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans., I, 1972, p. 2533.
44. Kropp P. J., Gibson J. R., Snyder J. J., Poindexter G. S. Tetrahedron Letters, 1978, p. 207.
45. Udding A. C., Strating J., Wynberg H. Ibid., 1968, p. 1345.
46. Fărcasiu D., Schleyer P. v. R. Ibid., 1973, p. 3835.
47. Storesund H. J. Ibid., 1971, p. 3911.
48. Murray R. K., Morgan T. K., Babiak K. A. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1079.
49. Murray R. K., Babiak K. A. Tetrahedron Letters, 1974, p. 319.
50. Karlovic G., Majerski Z. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 746.
51. Baldwin J. E., Foglesong W. D. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4303.
52. Murray R. K., Babiak K. A. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2556.
53. Mlinaric-Majerski K., Majerski Z. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1418.
54. Majerski Z., Mlinaric-Majerski K., Meic Z. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 4117.
55. Geluk H. W., Boer Th. J. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3351.
56. Geluk H. W., Boer Th. J. Chem. Commun., 1972, p. 3.
57. Schleyer P. v. R., Nicholas R. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 183.
58. Kuthan J., Paleček J., Musil L. Coll. Czech. Chem. Commun., 1973, v. 38, p. 3491.
59. Fry J. L., Engler E. M., Schleyer P. v. R. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4628.
60. Landa S., Vais J., Burkhard J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1967, v. 32, p. 570.
61. Vais J., Burkhard J., Landa S. Zeit. Chem., 1969, B. 9, S. 268.
62. Hoek W. Dissertation, Groningen, 1966.
63. Гришина Е. Н. Диссертация на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ленинград: ЛенГУ, 1980.
64. Fry J. L., Liang G., Schleyer P. v. R. Coll. Czech. Chem. Commun., 1975, v. 40, p. 2173.
65. Burkhard J., Vais J., Landa S. Zeit. Chem., 1969, B. 9, S. 29.
66. Cordt F., Frank R. M., Lenoir D. Tetrahedron Letters, 1979, p. 505.
67. Keul H. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 1198.
68. Janku J., Landa S. Coll. Czech. Chem. Commun., 1970, v. 35, p. 3481.
69. Snatzke G., Klein H. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 244.
70. Alford J. R., Grant D., McKervy M. A. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 880.
71. Sasaki T., Eguchi S., Nakato F. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1999.
72. Strating J., Sharp J., Wynberg H. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1970, v. 89, p. 23.
73. Geluk H. W. Synthesis, 1970, p. 652.
74. Schaap A. P., Taler G. R. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3061.
75. Gill G. B., Hands D. Tetrahedron Letters, 1971, p. 181.
76. Lenoir D., Frank R. Ibid., 1978, p. 53.
77. Janku J., Landa S. Coll. Czech. Chem. Commun., 1970, v. 35, p. 375.
78. Vais J., Burkhard J., Landa S. Z. Chem., 1968, B. 8, S. 303.
79. Sasaki T., Eguchi S., Hirako Y. Tetrahedron Letters, 1976, p. 541.
80. Buss V., Gleiter R., Schleyer P. v. R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3927.
81. Костиков П. П., Гришина Е. И., Слободин Я. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 331.
82. Wieringa J. H., Strating J., Wynberg H. Tetrahedron Letters, 1970, p. 4579.
83. Strating J., Wieringa J. H., Wynberg H. J. Chem. Soc., D, 1969, p. 907.
84. Olah G. H., Schilling P., Westerman P. W., Lin H. C. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3581.
85. Garratt D. G. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1915.
86. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Уманская Л. И. Тезисы докл. IX Международного симпозиума по химии органических соединений серы. Рига, 1980, с. 98.
87. Tolstikov G. A., Lerman B. M., Uman'skaya L. I., Struchkov Yu. T., Espenbetov A. A., Janovsky A. L. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 4189.
88. Nugent W. A. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4533.
89. Landa S., Burkhard J., Vais J. Z. Chem., 1967, B. 7, S. 388.
90. Багрий Е. И., Фрид Т. Ю., Санин П. И. Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 812.
91. Шокова Э. А., Ковалев В. В., Платэ А. Ф. Там же, 1977, т. 17, с. 252.
92. Stetter H., Rauscher E. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 2054.
93. Степанов Ф. Н., Столяров З. Е. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 91.
94. Suld G., Moore R. E. Пат. США 3255268 (1966); С. А., 1966, v. 65, 3767.
95. Capaldi E. C., Leum L. N. Пат. США, 3433844 (1969); С. А., 1969, v. 71, 3053.
96. Zuanic M., Majerski Z., Jonovic Z. J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed., 1981, v. 19, p. 387.
97. Степанов Ф. Н., Suchoverchov V. D., Yurchenko A. G. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3357.
98. Йосида Дзэньити. Кагаку, 1972, т. 27, с. 712; РЖХим., 1973, 4Н137.
99. Подхалюзин А. Т., Викулин В. В., Верещинский И. В. Тезисы докл. Укр. республ. конф.: Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений. Киев, 1974, с. 88.
100. Соловьев В. Н., Багрий Е. И., Носакова С. М., Либеров Л. Г., Санин П. И. Авт. свид. СССР 789472, (1980); Бюл. изобр., 1980, № 47, с. 92.
101. Соловьев В. Н., Заикин В. Г., Багрий Е. И., Санин П. И. Авт. свид. СССР. 639844, (1978); Бюл. изобр., 1978, № 48, с. 81.
102. Ковалев В. В., Шокова Э. А., Платэ А. Ф. Авт. свид. СССР, 606853; (1978); Бюлл. изобр., 1978, № 18, с. 70.
103. Ковалев В. В., Шокова Э. А. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 109.

104. *Capaldi E. C., Borchert A. E.* Пат. США 3457318 (1963); С. А., 1969, v. 71, 81931.
105. Степанов Ф. Н., Сидорова Л. И., Довгань Н. Л. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2338.
106. *Sasaki T., Usuki A., Ohno M.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 4925.
107. *Sasaki T., Usuki A., Ohno M.* J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 3559.
108. *Grob C. A., Schwarz W., Fischer H. P.* Helv. Chim. Acta, 1964, B. 47, S. 1385.
109. Полис Я. Ю., Рагуель Б. П. Авт. свид. СССР 304248 (1972); Бюл. изобр., 1972, № 17, с. 84.
110. Ланда С., Буркхард И., Вайс И. Нефтехимия, 1968, т. 8, с. 323.
111. Степанов Ф. Н., Юрченко А. Г., Мурзинова З. Н., Баклан В. Ф., Еришева А. И. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1837.
112. Рагуель Б. П., Полис Я. Ю. Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 28.
113. Юрченко А. Г. Диссертация на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Киев: Киев. политех. ин-т, 1974.
114. Подхалюзин А. Т., Назарова М. П., Янкевич А. З. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 910.
115. *Landa S., Hlavaty J.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 3059.
116. Степанов Ф. Н., Сидорова Л. И., Довгань Н. Л. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1545.
117. *Landa S., Kamyšek Z.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, v. 24, p. 1320.
118. Заикин В. Г., Соловьев В. Н., Сметанин В. И., Багрий Е. И., Санин П. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1633.
119. Полякова А. А., Храмова Э. В., Багрий Е. И., Цицугина Н. Н., Лукашенко И. М., Фрид Т. Ю., Санин П. И. Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 9.
120. Сафонова О. А. Диссертация на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МИНХ и ГПИ, 1975.
121. Полис Я. Ю., Грава И. Я., Лиепиньш Э. Э., Шатц В. Д. Тезисы докл. Науч. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 24.
122. *Borchert A. E., Capaldi E. C.* Пат. США 3536732 (1970); С. А., 1971, v. 74, 4282.
123. Довгань Н. Л., Баклан В. Ф., Сидорова Л. И., Христич А. И. Тезисы докл. Укр. республ. конф.: Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений. Киев, 1974, с. 84.
124. *Woodworth C. W., Buss V., Schleyer P. v. R.* Chem. Commun., 1968, p. 569.
125. *Broxton T. J., Capper G., Deady L. W., Lenko A., Topsom R. D.* J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1972, p. 1237.
126. *Miller R. S.* Diss. Abstr. Inter., B, 1970, v. 31, p. 1891.
127. Зосим Л. А., Довгань Н. Л., Юрченко А. Г. Авт. свид. СССР, 478840, (1974); Бюл. изобр., 1975, № 28, с. 58.
128. Довгань Н. Л., Зосим Л. А., Юрченко А. Г., Мурзинова З. Н., Красуцкий П. А. Вестник Киев. политех. ин-та, сер. хим. машиностроения и технологии, 1976, № 13, с. 54.
129. Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С. Тезисы докл. Укр. республ. конф.: Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений, Киев, 1974, с. 5.
130. Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С., Злотин С. Г., Орлинсон Б. С. Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 63.
131. Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С., Злотин С. Г., Орлинсон Б. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 12, с. 2765.
132. *Stetter H., Geobel P.* Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 1039.
133. *Noble W. J., Chiou D., Matuszynska H., Okaya Y.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 3865.
134. Полис Я. Ю., Грава И. Я., Лиепиньш Э. Э., Шатц В. Д. Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 23.
135. *Sasaki T., Eguchi S., Toru T.* Chem. Commun., 1968, p. 780.
136. *Bott K.* Tetrahedron Letters, 1969, № 22, p. 1747.
137. *Bott K.* Lieb. Ann. Chem., 1972, p. 51.
138. *Kell D. R., McQuillin F. J.* J. Chem. Soc., D, 1970, p. 599.
139. *Bott K.* Chem. Commun., 1969, p. 1349.
140. Полис Я. Ю., Грава И. Я., Лиепиньш Э. Э. Укр. республ. конф.: Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений. Киев, 1974, с. 62.
141. Довгань Н. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: КПИ, 1973.
142. Степанов Ф. Н., Довгань Н. Л. Ж. орг. химии, 1970, т. 6, с. 55.
143. Степанов Ф. Н., Довгань Н. Л. Там же, 1970, т. 6, с. 1821.
144. Степанов Ф. Н., Мырсина Р. А. Там же, 1966, т. 2, с. 644.
145. Белко И. А., Краснощек А. П., Медведева Т. П., Сребродольский Ю. И., Юрченко А. Г., Юрченко Р. И. Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 31.
146. Степанов Ф. Н., Мырсина Р. А. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 530.
147. *Kanischev M. I., Smit W. A., Schegolev A. A., Caple R.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 1421.
148. Канищев М. И., Смит В. А., Щеголев А. А., Радионов А. П., Кэпл. Р. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 4, с. 835.
149. *Narayanan V. L.* Ger. Offen. 2011364, (1970); С. А., 1970, v. 73, 120696.
150. *Scharp J., Wynberg H., Strating J.* Rec. trav. Chim., 1970, v. 89, p. 18.

151. *Burkhard J., Vais J., Landa S.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1973, v. 38, p. 1263.
152. *Новицкая Е. К., Смирнова Н. В., Сколдинов А. П.* Тезисы докл. Укр. республ. конф.: Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений. Киев, 1974, с. 43.
153. *Новицкая Е. К., Смирнова Н. В., Сколдинов А. П.* Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 131.
154. *Narayanan V. L.* Ger. Offen. 1950092, (1970), С. А., 1970, v. 72, 132812.
155. *Narayanan V. L.* J. Med. Chem., 1972, v. 15, p. 1180.
156. *Kuchař M.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1968, v. 33, p. 880.
157. *Kuchař M., Stroj J., Vachek J.* Ibid., 1969, v. 34, p. 2278.
158. *Kuchař M., Kakač B.* Ibid., 1971, v. 36, p. 2298.
159. *Kuchař M.* Пат. ЧССР, 132362 (1969); С. А., v. 73, 24929.
160. *Баклан В. Ф., Заика Т. Д.* Тезисы докл. Научн. конф.: Химия полиэдров. Волгоград, 1976, с. 39.
161. *Bernaert E., Dannels D., Anteunis M.* Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 4127.
162. *Jacobs T. L., Muscio O. J.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 4829.
163. *Jacobs T. L., Kammerer R. C. J.* Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7190.
164. *Романов О. Е., Зубрицкий Л. М., Бальян Х. В.* Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 468.
165. *Strating J., Alberts A. H., Wynberg H.* Chem. Commun., D, 1970, № 12, p. 818.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР, Москва